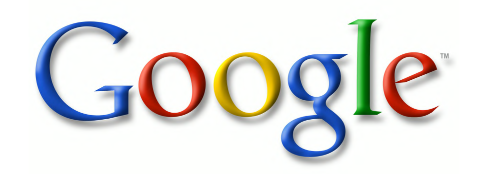
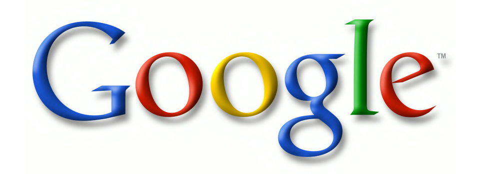
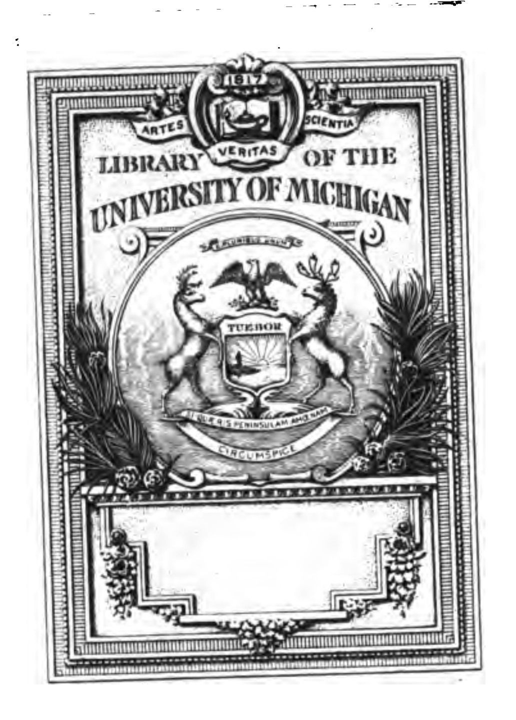





1817
ARTES
VERITAS
SCIENTIA
LIBRARY OF THE
UNIVERSITY OF MICHIGAN
TUEBOR
SI QUAERIS PENINSULAM AMOENAM
CIRCUMSPICE

PYROCHEMISCHE

UNTERSUCHUNGEN.

Holzstiche
aus dem xylographischen Atelier
von Friedrich Vieweg und Sohn
in Braunschweig.

Papier
aus der mechanischen Papier-Fabrik
der Gebrüder Vieweg zu Wendhausen
bei Braunschweig.

PYROCHEMISCHE

UNTERSUCHUNGEN

VON

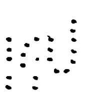
CARL LANGER UND VICTOR MEYER,

MITGETHEILT

VON LETZTEREM.

MIT 17 IN DEN TEXT EINGEDRUCKTEN HOLZSTICHEN.

BRAUNSCHWEIG,
DRUCK UND VERLAG VON FRIEDRICH VIEWEG UND SOHN.
1885.



VORBEMERKUNG.

Die nachstehend mitgetheilten Untersuchungen schliessen sich an die Arbeiten an, welche der Eine von uns in Gemeinschaft mit Carl Meyer, Heinrich Züblin und Heinrich Goldschmidt in den Jahren 1879 bis 1882 ausgeführt und in verschiedenen Abhandlungen in den Berichten der Deutschen chemischen Gesellschaft veröffentlicht hat. Ueber den Inhalt der folgenden Blätter ist bisher nur eine kurze vorläufige Notiz publicirt (Carl Langer und Victor Meyer: Neue Untersuchungen über Chlor und Brom; vorläufige Mittheilung. Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft 1882, p. 2769), welche den Plan der Arbeit darlegt, von den Resultaten aber noch nichts enthält.

Die Versuche wurden in den Jahren 1882 und 1883 im chemischen Laboratorium des eidgenössischen Polytechnikums in Zürich ausgeführt. Bei ihrer Veröffentlichung möge uns gestattet sein, dem hohen Schweizerischen Schulrathe, insbesondere dessen Präsidenten, Herrn Dr. C. Kappeler, unseren tiefgefühlten Dank für die vielseitige Förderung derselben auszusprechen.

Zürich, im Juni 1884.

Die Verfasser.

INHALTSVERZEICHNISS.

PYROCHEMISCHE

UNTERSUCHUNGEN.

schritten ist. Ferner lassen die Versuche schliessen[1]), dass der Bromdampf bei Gelbglühhitze eine Verringerung seiner Dichte erleidet, die grösser ist als die beim Chlor und kleiner als die beim Jod unter gleichen Bedingungen beobachtete.

Im Jahre 1882 habe ich nun in Gemeinschaft mit Dr. Langer eine neue Versuchsreihe begonnen, welche darüber Aufschluss geben sollte, ob es möglich ist, auch die Dichten des Chlors und Broms bis auf die Hälfte zu reduciren, und ob mit einem solchen, eventuell zu erzielenden Werthe die Grenze der Verringerung erreicht sei. Denn wenn es auch nach den beim Jod gewonnenen Erfahrungen sehr wahrscheinlich war, dass auch die Moleküle der beiden anderen Halogene bei genügend gesteigerter Temperatur in Elementaratome zerfallen, so erschien es doch, bei der grossen Bedeutung der Frage, nothwendig, die experimentellen Schwierigkeiten nicht zu scheuen, welche die Lösung derselben erfordert, um Gewissheit an Stelle eines Analogieschlusses zu setzen.

Ueber einige, zu dieser Untersuchungsreihe gehörigen Vorversuche, die zunächst nur zu einer Orientirung auf dem Gebiete dienten, haben wir bereits in einer vorläufigen Mittheilung[2]), die im Jahre 1882 erschienen ist, berichtet.

Die Untersuchung selbst, deren Plan in jener Notiz skizzirt war, hat uns seither lange Zeit beschäftigt, ist aber leider mit Bezug auf das Chlor und Brom noch heute nicht abgeschlossen, und es wird nicht möglich sein, dieselbe für diese beiden Elemente im Laufe der nächsten Zeit zur definitiven Beendigung zu bringen. In den mir augenblicklich zur Verfügung stehenden Arbeitsräumen ist die Vollendung derselben wegen Platzmangels unmöglich. Da alle grösseren Räume des Laboratoriums für Lehrzwecke in Anspruch genommen sind, so waren wir gezwungen, die Arbeit in einem ziemlich kleinen Zimmer auszuführen, in welchem, selbst bei möglichst vollkommener Ventilation, die Temperatur zuweilen auf mehr als 50° C. stieg. Die Weiterführung der Arbeit wird aber die Anwendung eines erheblich grösseren Ofens von der gleichen extremen Temperatur, wie die schon jetzt angewandte, nöthig machen, und es würde daher das Arbeiten in dem gleichen Zimmer zu einer physischen Unmöglichkeit werden. Da nun die Fundamentirungsarbeiten für den Bau des neuen chemischen Laboratoriums der eidgenössischen polytechnischen Schule soeben begonnen haben, und der Bezug des Instituts — in welchem für derartige Arbeiten ausgiebig gesorgt werden soll — für den Herbst 1886 in Aussicht genommen ist, so habe ich mich entschlossen, diese Untersuchungen vorläufig abzubrechen und die Anstellung der zu ihrem definitiven Abschlusse noch fehlenden Experimente bis zu jenem Termine zu verschieben.

---

[1]) Ber. der deutschen chem. Ges. Bd. XIII, S. 405 und 1721; Compt. rend. Bd. XC, S. 184.

[2]) Ber. der deutschen chem. Ges. Bd. XV, S. 2769.

Unter diesen Umständen erscheint es aber geeignet, das experimentelle Material, welches Dr. Langer und ich bisher gesammelt haben, und über welches ich in einem Vortrage auf der Schweizerischen Naturforscherversammlung in Zürich, 1883, unter Vorweisung der benutzten Apparate, kurz berichtet habe, nunmehr zu veröffentlichen.

Wenn dasselbe auch, wie erwähnt, bezüglich des Chlors und Broms noch Lücken enthält, so liegt doch ein Theil der Untersuchung, welcher sich als eine nothwendige Vorarbeit für die Lösung des Hauptproblems erwies, nämlich derjenige über den Ausdehnungscoëfficienten der permanenten Gase bei sehr hohen Temperaturen, vollständig abgeschlossen vor, und es ist kein Grund, die Publication desselben hinauszuschieben. Aber auch bezüglich der übrigen in Angriff genommenen Fragen soll dasjenige, über welches sichere Beobachtungen in genügender Zahl angestellt sind, im Folgenden mitgetheilt werden.

Die weiter unten ausführlich besprochenen Versuche über das Chlor und Brom waren in der Weise angestellt worden, wie es schon in der erwähnten vorläufigen Mittheilung[1]) angedeutet ist.

Ein horizontales Rohr, das auf beiden Seiten in Capillarröhren ausmündet, wird auf die Versuchstemperatur gebracht und mit dem zu untersuchenden Gase — in unserem Falle Chlor oder Brom — angefüllt. Die Halogene wurden entweder in reinem Zustande oder, mit variirenden, aber bekannten Mengen von Stickstoff gemischt, zur Anwendung gebracht. Zur Erhitzung diente der Fletcher'sche Gasofen, welcher für sich allein eine Temperatur von circa 900° C., mit Gebläsebetrieb eine solche von circa 1200° zu erreichen erlaubt.

Die Ergebnisse, welche mit diesem Apparate erzielt wurden, waren indessen für die Lösung des Problems nicht zureichend.

Das Chlorgas, gleichviel ob rein oder mit einem grossen Ueberschusse von Stickstoff angewandt, zeigte noch bei 1200° die normale Dichte und liess erst bei circa 1400° eine beträchtliche Abnahme derselben bemerken, während das Brom allerdings schon bei jener Temperatur (1200°) eine bedeutende Verringerung seines Volumgewichts ergab. Von dem erstrebten Ziele — Erreichung eines constant bleibenden Werthes der Dichte — waren wir aber in beiden Fällen noch beträchtlich entfernt.

Unter diesen Umständen wäre vielleicht der nächstliegende Gedanke gewesen, zu dem früher von mir benutzten Perrot'schen Gasofen zurückzukehren, welcher eine Temperatur von circa 1400° gewährte, und welcher bei Benutzung der Modification von Crafts — Speisung des Ofens mit einem Gemisch von Luft und Sauerstoff — sogar bis 1500° C. aufzusteigen erlaubt. Da indessen dieser Ofen — gemäss seiner ursprünglichen Bestimmung zum Erhitzen von Schmelztiegeln — eine verticale Stellung

[1]) Ber. der deutschen chem. Ges. Bd. XV, S. 2769.

besitzt, die Anordnung unserer Versuche aber eine horizontale Lage des Rohres voraussetzte, so zogen wir es vor, anstatt seiner einen Gebläseofen zu verwenden, den wir uns selbst construirten, welcher übrigens auf dem gleichen Princip wie der von St. Claire-Deville beschriebenen Gebläseofen beruht.

Nach zahlreichen Abänderungen lieferte uns dieser Ofen Resultate, welche uns einigermaassen überraschten. Nicht nur Palladium und schwerst schmelzbares Porcellan — Glühröhren aus der königlichen Porcellanmanufactur in Berlin — konnten in demselben verflüssigt werden, sondern es ist uns anfangs, bevor wir den Betrieb vollständig in unserer Gewalt hatten, sogar begegnet, dass ein grösserer Platinapparat in demselben zusammenschmolz.

Da wir sonach bei Anwendung dieses Ofens ohne Zweifel mit Temperaturen arbeiteten, wie sie noch niemals bei Messungen, die sich auf Gase beziehen, angewandt worden sind, so schien es uns vor Allem nothwendig, die herrschende Temperatur möglichst genau zu ermitteln und weiter die Frage experimentell zu entscheiden, ob bei dieser der Ausdehnungscoëfficient der Gase[1]) noch derselbe sei, wie bei niederen Wärmegraden. Denn ganz abgesehen davon, dass ohne vorgängige Entscheidung dieser Frage jede luftthermometrische Bestimmung unmöglich wird, setzte ja auch die Art der Dichtebestimmungen selbst voraus, dass wenigstens ein zum Vergleiche dienendes Gas bei der Versuchstemperatur unveränderlich sei. Als solches wählten wir in erster Linie den Stickstoff, da bei ihm, nach den bei den Halogenen gewonnenen Erfahrungen, jedenfalls die Wahrscheinlichkeit einer Dissociation am geringsten war. Wir fanden dabei, dass auch der Sauerstoff in der höchsten zur Anwendung kommenden Temperatur noch die gleiche Ausdehnung wie Stickstoff zeigte.

Die auf diese Fragen bezüglichen Versuche mögen zunächst beschrieben werden.

---

[1]) Die Meinung, dass der Ausdehnungscoëfficient der normalen Gase eine von der Temperatur unabhängige Constante sei (wenn man von den sogenannten abnormen Dichten in der Nähe des Condensationspunktes und bei Dissociationserscheinungen absieht), ist in neuester Zeit wiederholt, zumal von Berthelot, bestritten worden, dessen Ansichten erst jüngst durch Crafts in feiner und scharfsinniger Weise kritisirt worden sind. (Man vergl. Compt. rend. Bd. XCVIII, S. 952 und 1257.) Bezüglich der in dieser wichtigen Frage stattgehabten Discussionen verweise ich auf das Schlusscapitel der vorliegenden Arbeit.

Zweites Capitel.

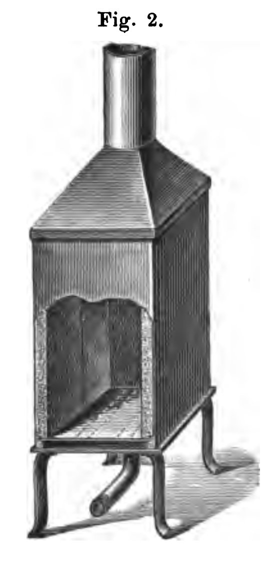
Ueber den Ausdehnungscoëfficienten der Gase oberhalb der Schmelztemperatur des Porcellans.

Der Ofen, welcher für unsere Versuche diente, ist in Fig. 1 und Fig. 2 abgebildet. Derselbe besteht aus eisernen Blechen und ist innen mit Platten aus einem vorzüglichen Chamotte ausgelegt, welche aus der

Fig. 1.



Fig. 2.



Fabrik von Mohler und May in Lausen, Canton Baselland, stammen. Ueber die Dimensionen führen wir Folgendes an:

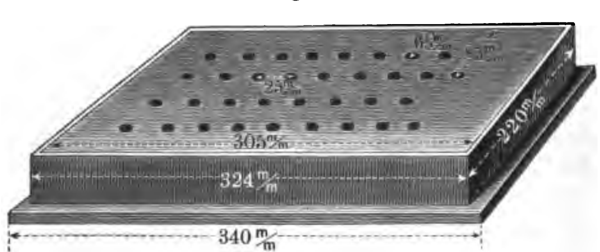
Höhe des prismatischen Kastens	*ad*	36 cm
Breite „ „ „	*ba*	33 „
Tiefe „ „ „	*bc*	22 „
Dicke der Chamotteplatten	. . . .	3 „
„ „ Eisenbleche	. . . .	0,3 cm.

Die Höhe des schrägen Daches beträgt 15 cm. In einer Höhe von 2,8 cm über dem Boden befindet sich eine starke schmiedeeiserne Platte, in welcher 34 Luftlöcher von je 1 cm Durchmesser angebracht sind. Der Raum zwischen dieser Platte und dem Boden ist eine Art Vorkammer oder Windkessel und steht mit dem in der Figur abgebildeten schmiedeeisernen Luftrohre von 3,4 cm lichter Weite in Verbindung, welches seinerseits mit dem Gebläse communicirt. Die Vorkammer ist in Fig. 3 abgebildet. Vom oberen Theile des Ofens führt ein gewöhnliches, eisernes Zugrohr von 10 cm Durchmesser in einen Kamin. Das Dach des Ofens, sowie den unteren Theil des Zugrohres umgaben wir mit Asbestpappe, um die sonst unerträgliche Wärmestrahlung, die von diesen glühenden Theilen ausging, zu mässigen. Seitliche Durchbohrungen des Ofens, welche in Fig. 1 angedeutet sind, gestatten das Einschieben der horizontalen Röhren in der Weise, dass nur die capillaren Stiele derselben aus dem Ofen hervorragen.

Bei jedem Versuche wurden diese Stiele mittelst einer Chamotteschicht in die seitlichen Oeffnungen des Ofens fest eingepasst.

Die Wahl des Heizmaterials hat uns anfangs grosse Schwierigkeiten bereitet, da jeder aschenhaltige Brennstoff durch seinen Gehalt an Kieselverbindungen Schlackenbildung veranlasste, deren schädlichen Wirkungen

Fig. 3.



kein Apparat auf die Dauer zu widerstehen vermochte. Mit bestem Erfolge aber verwandten wir schliesslich den **Retortengraphit**, welcher uns aus der hiesigen Gasfabrik in beliebiger Menge geliefert werden konnte. Derselbe ist nicht nur wegen seiner ausserordentlichen Dichte zur Erzeugung einer hohen Temperatur sehr geeignet, sondern, da er **fast ganz aschenfrei** ist, für unsere Zwecke von besonderem Werthe.

Wie Fig. 1 zeigt, befindet sich das Versuchsrohr ziemlich nahe — 11 cm — über dem Boden. Es möchte daher vielleicht auffällig erscheinen, dass wir trotzdem dem Ofen eine so beträchtliche Höhe gegeben haben. Eine solche war aber nothwendig, da nur auf diese Weise ermöglicht werden konnte, dass die Temperatur des Versuchsrohres eine dauernd constante blieb. Indem der Ofen stets ganz mit Kohle gefüllt gehalten wurde — was wir dadurch erreichten, dass in Zwischenräumen

von je 5 Minuten neues Brennmaterial durch die im schrägen Dache des Ofens angebrachte Thür in denselben geworfen wurde — bewirkten wir, dass die Verbrennung des Heizmaterials im unteren Theile des Ofens, in welchem sich die Versuchsröhren befanden, andauernd in gleichmässiger Weise vor sich ging und demnach in der That eine sehr constante Temperatur erzielt wurde.

Noch sei bemerkt, dass das Versuchsrohr nicht tiefer, resp. nicht näher am Boden des Ofens angebracht sein darf, als es geschah (11 cm). Als wir im Anfang — mit der Vertheilung der Wärme im Ofen noch nicht vertraut — dasselbe tiefer legten, schmolz uns ein Platinrohr vollständig zusammen. Es stimmt dies mit den Angaben St. Claire-Deville's überein, welcher mittheilt, dass in seinen cylindrischen Gebläseöfen, auf deren Princip auch unser Ofen begründet ist, Platin in Kalktiegeln geschmolzen werden kann.

Den Retortengraphit verwandten wir in Stücken von etwas mehr als Wallnussgrösse. Als Gebläse diente uns ein gewöhnlicher Schmiedeblasebalg von beträchtlichen Dimensionen, nämlich $1^1/_4$ m Länge und 82 cm Breite; mit Luft erfüllt, hat er eine Höhe von 75 cm, die Weite der Düse beträgt 5 cm. Das Gebläse war mit einer Tretvorrichtung versehen, durch aufgelegte Gewichte stark beschwert und wurde durch einen Arbeiter fortwährend in Thätigkeit erhalten. Durch Variiren der aufgelegten Gewichte innerhalb weiter Grenzen lässt sich die Wirkung des Gebläses bequem modificiren.

Anfangs brachten wir das Gebläse mit einem Manometer in Verbindung, durch dessen Beobachtung wir uns überzeugen konnten, dass dasselbe stets mit gleicher Intensität betrieben wurde. Dies konnte indessen später unterlassen werden, da die Temperaturbestimmung unmittelbar vor und nach jedem Experimente uns belehrte, dass in der That eine bemerkbare Aenderung der Temperatur während der Versuchsdauer nicht vorkam.

Es möge gestattet sein, bevor wir die Leistungen dieses Ofens in exacterer Weise durch Temperaturmessungen charakterisiren, von denselben durch die folgenden Beobachtungen eine Vorstellung zu geben.

Wir hatten anfangs nicht daran gedacht, dass die Temperatur des Ofens, obwohl das Innere desselben den Anblick einer reinen Weissgluth darbot, höher sein möchte als die Schmelztemperatur des Porcellans, und wir erhitzten daher eine starkwandige Berliner Porcellanröhre — Nr. 2 der Preisliste der königlichen Porcellanmanufactur — in dem Ofen. Nach unseren Erfahrungen sind diese mustergültig gearbeiteten Röhren nicht nur wegen ihrer Undurchlässigkeit für Gase, sondern auch wegen ihrer Feuerbeständigkeit, den Porcellanapparaten jeder anderen Bezugsquelle bei weiten überlegen. Zu unserer Ueberraschung fanden wir indessen, dass dieselbe bald vollkommen schmolz, so dass ihr mittlerer Theil sich in grossen Tropfen auf den Boden des Ofens ergoss. Trotzdem blieben in letzterem sowohl die Chamottewände als auch der schmiedeeiserne

Boden ziemlich lange brauchbar, so dass sie immer erst nach wochenlanger Benutzung erneuert werden mussten. Die Chamottewände glasirten sich nur oberflächlich, der eiserne Boden aber wurde durch die fortdauernd zugeführte Gebläseluft so beträchtlich abgekühlt, dass er sich nur langsam und allmälig oxydirte.

Die eben mitgetheilte Beobachtung beweist indessen noch keineswegs, dass Gase, die man in diesem Ofen untersucht, wirklich über die Schmelztemperatur des Porcellans erhitzt werden können. Ein solcher Schluss darf offenbar erst dann gezogen werden, wenn gezeigt ist, dass Porcellan, welches nicht in die Kohlen selbst eingeführt wird, sondern welches sich in einer allseitig geschlossenen Hülle befindet, ebenfalls zum Schmelzen gebracht werden kann.

Wir haben daher die folgenden Versuche angestellt:

Ein starkwandiges, cylindrisches Platinrohr von 800 mm Länge und 10 mm Durchmesser wurde auf einer Strecke, welche der Länge des Ofens entsprach, mit einer circa 1 cm dicken, dicht anschliessenden Chamotteschicht umgeben und dann in den Ofen eingeführt, so dass seine beiden Enden frei aus demselben hinausragten.

Dieses Rohr haben wir nunmehr auf die Versuchstemperatur gebracht und dann über den im Innern desselben herrschenden Zustand einige Beobachtungen angestellt.

Wir führten zunächst einen starken Eisendraht in das Rohr ein und liessen ihn einige Minuten in demselben verweilen. Als wir ihn darauf rasch herauszogen, erwies er sich als weissglühend und sein Ende war zur Kugel geschmolzen; er entzündete sich an der Luft und verbrannte unter lebhaftem Funkensprühen etwa in derselben Art, wie eine Stahlfeder in Sauerstoffgas.

In ähnlicher Weise haben wir innerhalb eines Rohres, das sich in dem Ofen befand, Schmelzversuche angestellt.

Zu diesem Zwecke formten wir uns eine Anzahl kleiner Näpfchen aus demselben Chamotte, welcher auch zum Umhüllen der Platinröhren diente, und welcher im Ofen zwar bedeutend zusammenging und steinartig erhärtete, aber, wenn er nicht mit Asche in Berührung kam, niemals schmolz. In das eine der Näpfchen brachten wir ein Stück Schmiedeeisen, in das zweite eine kleine Menge Palladium, das wir uns aus reinem Jodpalladium dargestellt hatten, in das dritte einen Splitter von Berliner Porcellan (selbstredend ohne Glasur), welches sich in dem Chamottenäpfchen auf einer Unterlage von Platinblech befand. Diese drei Proben wurden nun in dem zu beiden Seiten aus dem Ofen herausragenden Rohr der vollen Hitze des Ofens ausgesetzt und nach dem Erkalten untersucht. Die Schmiedeeisen- und die Palladiumprobe, sowie der Porcellansplitter erwiesen sich als geschmolzen, während das Platinblech, auf dem das Porcellan lag, unverändert geblieben war. Durch eine nähere Untersuchung des Eisenstückes überzeugten wir uns,

dass dasselbe, nach Entfernung einer unbedeutenden Oxydschicht von seiner Oberfläche, durchaus regulinisch geblieben war.

Es ergiebt sich aus diesen Versuchen mit Bestimmtheit, dass Schmiedeeisen und bestes Porcellan einen niedrigeren Schmelzpunkt besitzen als Platin.

Es handelte sich nun darum, auf luftthermometrischem Wege die Temperatur zu bestimmen, welche ein in diesem Ofen erhitztes Gefäss in seinem Innenraume annimmt.

Hier war indess, wie bereits erörtert, zunächst die Frage zu prüfen, ob der Ausdehnungscoëfficient der Gase bei der extremen Versuchstemperatur noch der gewöhnliche sei. Begreiflicherweise kann diese Frage, da ja ein Maass der Temperatur — wie sie bei niederen Hitzegraden die Quecksilber- und Gasthermometer geben — nicht zur Verfügung steht, nur relativ entschieden werden. Es kann nur geprüft werden, ob mehrere normale Gase bei dieser Temperatur noch den gleichen Ausdehnungscoëfficienten haben, und im Falle der Bejahung kann hieraus auf die Constanz des Ausdehnungscoëfficienten überhaupt geschlossen werden — mit demselben Rechte, wie ja in letzter Instanz die Angaben des Quecksilberthermometers oder des Luftthermometers bei niederer Temperatur überhaupt nur daher als wirkliches Maass der Temperatur angesehen werden, weil sie bei verschiedenen Gasen zu dem gleichen Werthe des Ausdehnungscoëfficienten führen.

Wir haben daher in erster Linie geprüft, ob ein in den Ofen eingeführtes Gefäss, bei der gleichen Temperatur einmal mit Stickstoff und einmal mit Sauerstoff gefüllt, auch noch die gleichen Volumina dieser Gase — bei Zimmertemperatur gemessen — enthalte.

Es ist klar, dass, wenn ein und dasselbe Gefäss bei einer gewissen, beliebigen Temperatur mit Stickstoff und dann mit Sauerstoff gefüllt wird, beide Gase dann vollständig aus dem Gefäss entfernt und bei Zimmertemperatur gemessen werden, hierbei stets die gleichen Volumina gefunden werden müssen, so lange der Ausdehnungscoëfficient beider Gase der gleiche bleibt.

Stellen wir uns aber vor, dass bei einer gewissen — bisher für Messungen noch nicht angewandten Temperatur — z. B. das Sauerstoffmolekül sich durch Dissociation verkleinere, die Dichte des Sauerstoffs also, ähnlich wie die des Chlors, kleiner würde, so müsste begreiflicherweise ein Gefäss, das bei dieser Temperatur einmal mit Sauerstoff und einmal mit Stickstoff angefüllt wäre, beim Austreiben beider Gase und Messen ihrer Volumina bei Zimmertemperatur, ein Volumen Sauerstoff ergeben, welches kleiner als das des Stickstoffs wäre. Werden daher beide Volumina gleich gross gefunden, so ist zu schliessen, dass der molekulare Zustand beider Gase unverändert geblieben ist. Hieraus wird dann weiter der Schluss zu ziehen sein, dass bei der betreffenden Temperatur der Ausdehnungscoëfficient der Gase unverändert geblieben, d. i. identisch mit dem bei niederen Temperaturen gefundenen sei.

Die Berechtigung eines solchen Schlusses wird natürlich eine um so grössere sein, je grösser die Anzahl der so untersuchten Gase ist. Leider mussten wir uns auf die Anwendung von zweien, Sauerstoff und Stickstoff, beschränken. Bedenkt man nämlich, dass, um Störungen durch Dissociation möglichst auszuschliessen, für ein solches Experiment nur elementare Gase angewandt werden können, und dass von diesen das Chlor, ganz abgesehen von seinen aggressiven Eigenschaften, schon wegen seiner Dissociationsfähigkeit ausgeschlossen ist, so bleiben nur noch Sauerstoff, Stickstoff und Wasserstoff als dem Versuche zugänglich übrig. Aber auch der Wasserstoff kann nicht in Betracht kommen, da er bekanntlich bei Glühhitze durch Platinwandungen diffundirt. Mit einer vergasbaren Flüssigkeit — Quecksilber — zu arbeiten, erlaubte leider unser Apparat nicht.

Ehe wir an diese Versuche selbst gingen, war noch die Vorfrage zu entscheiden, ob Platinwände, durch welche Sauerstoff und Stickstoff, nach den bisherigen bis circa 1300° C. ausgedehnten Versuchen nicht hindurchgehen können, auch bei der Temperatur unseres Ofens für diese Gase impermeabel sind.

Diese Frage haben unsere Versuche bejaht — glücklicherweise, denn es ist klar, dass im Falle der Verneinung eine Anstellung derartiger Versuche bei der genannten Temperatur überhaupt unmöglich gewesen wäre.

Zur Prüfung der Frage verfuhren wir folgendermaassen:

Ein weites, mit einer dicken Chamotteschicht umgebenes Platinrohr wurde in den Ofen eingefügt, und in dieses ein zweites, engeres Platinrohr geschoben. In den zwischen beiden befindlichen, ringförmigen Zwischenraum, welcher gegen das Zimmer durch Chamotte-Ummauerungen möglichst abgeschlossen war, wurde mittelst eines dünnen Platinrohres trockene Luft geleitet, während das innere Platinrohr von Kohlensäure langsam durchströmt wurde. Offenbar mussten, wenn Luft, resp. Stickstoff oder Sauerstoff bei der Versuchstemperatur die Platinwandungen hätten passiren können, dieselben in das innere Rohr diffundiren und sich der Kohlensäure beimischen. Es zeigte sich aber, dass die Kohlensäure nach dem Passiren durch das Rohr nur so geringe Spuren eines in Alkali unlöslichen Gases behielt, dass dieselben für unsere Versuche irrelevant waren. In dem von der Kohlensäure handelnden Capitel werden wir auf diese Erscheinung zurückkommen. Es wird dort gezeigt, dass die Kohlensäure bei der Versuchstemperatur nur eine minimale Verringerung ihrer Dichte aufweist, und dass die erwähnten Spuren von fremdem Gase nichts Anderes als durch Dissociation gebildetes Kohlenoxyd sind.

Sonach ergiebt sich, dass bei der Temperatur unseres Ofens Sauerstoff und Stickstoff nicht im Stande sind, in merklicher Menge

durch Platin zu diffundiren. Wir müssen aber ausdrücklich hervorheben, dass wir dies nur für die in unseren Versuchen herrschenden Bedingungen erwiesen haben. Ob nicht, falls das Platinrohr evacuirt worden wäre, durch seine Wände Sauerstoff ins Innere gedrungen wäre, ist eine unentschiedene Frage, die wir nicht prüften, da bei unseren Experimenten Druckdifferenzen vermieden waren, d. h. tsets im Innern des Versuchsrohrs dieselbe Pression herrschte, wie ausserhalb desselben.

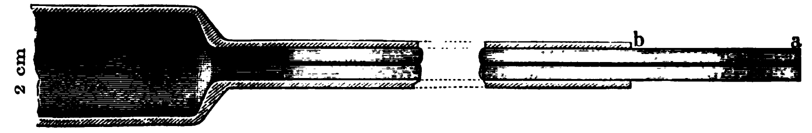
Noch eine interessante, übrigens bereits bekannte Erscheinung, welche sich auf das Verhalten des Sauerstoffs zu weissglühendem Platin bezieht, möge hier erwähnt werden.

Beim Hindurchleiten von reinem Sauerstoffgas durch das erwähnte Platinrohr findet anfangs eine beträchtliche, nicht zu übersehende Absorption des Sauerstoffs durch das Platin statt. Nach mehrstündigem Hindurchleiten von Sauerstoff nimmt diese Erscheinung mehr und mehr ab, und schliesslich passirt derselbe unabsorbirt das glühende Rohr.

In viel geringerem Maasse findet diese Erscheinung bei Anwendung von verdünntem Sauerstoff — Luft — statt.

Wir haben es aus diesem Grunde bei allen entscheidenden Versuchen vermieden, reinen Sauerstoff anzuwenden, und die vergleichenden Experimente so angestellt, dass sich in dem Platinrohr immer entweder reiner Stickstoff oder eine Mischung von Stickstoff und Sauerstoff befand. Zudem haben wir vor Anstellung der Experimente die angedeutete Fehlerquelle durch andauerndes Hindurchleiten von Luft durch den Apparat

Fig. 4.



auf ein Minimum reducirt. Dass die genannte Erscheinung bei Anwendung dieser Vorsichtsmaassregeln keinen störenden Einfluss ausübt, ergiebt sich übrigens unzweideutig aus der Betrachtung der von uns erhaltenen Zahlenwerthe.

Es möge nun die Beschreibung des benutzten Platinapparates folgen. Die Construction desselben ist aus der vorstehenden Zeichnung (Fig. 4) ersichtlich; derselbe stimmt im Princip überein mit dem von H. Goldschmidt und mir[1]) früher beschriebenen Porcellanrohre mit capillarem Stiele, der auch bei einem Theile der Versuche über Chlor und Brom (Capitel 3 u. 4) Anwendung fand, und von welchem eine Skizze in Fig. 5 (a. f. S.) gegeben ist.

---

[1]) Ber. der deutschen chem. Ges. Bd. XV, S. 1162.

Der Platinapparat, aus sehr starkwandigem Bleche gefertigt, war uns von der Firma Johnson, Matthey & Co. in London geliefert worden und bestand ausschliesslich aus Platin, da auch alle Löthungen mit demselben Metall hergestellt waren. Bevor wir bei dieser Form des Apparates stehen blieben, hatten wir die seitlichen Röhren aus Platincapillaren anfertigen lassen, welche indessen bei der hohen Temperatur dem Apparate eine unerwartete Zerbrechlichkeit gaben. Wir zogen es aus diesem und anderen Gründen — zumal weil wir anfangs glaubten auch Chlor und Brom in demselben Apparate untersuchen zu können — später vor, die aus dem Ofen herausragenden Stiele nicht aus Platincapillaren, sondern aus ziemlich weiten Platinröhren fertigen zu lassen, welche wir dadurch künstlich in Capillaren verwandelten, dass wir in einer, aus der Figur ersichtlichen Weise eingeschliffene, dickwandige Porcellancapillaren in dieselben einschoben. Diese letzteren entnahmen wir unseren in Fig. 5 und Fig. 12 abgebildeten Porcellan-

Fig. 5.

röhren, von denen im Laufe der Arbeiten eine grössere Anzahl unbrauchbar geworden war, so dass wir ohne Bedenken die für unsere Zwecke noch durchaus verwerthbaren capillaren Stiele derselben abschnitten. Das Einschleifen der Porcellancapillaren ist eine Mühe und Geduld erfordernde Operation, welche aber, nachdem die nöthige Uebung erworben, schliesslich vollkommen gelang. Die Porcellancapillaren wurden zu diesem Zwecke an einem Ende mit Papier umwickelt und in den Mitnehmer (das Stahlherz) einer Drehbank fest eingespannt. Als Schleifmittel diente Schmirgel, der durch Kupferbacken gegen die Capillaren gepresst wurde. Zur Abkühlung liess man fortdauernd Wasser auftropfen. Nicht selten mussten wir die unliebsame Erfahrung machen, dass eine, schon fast völlig eingepasste Porcellancapillare noch am Schlusse des Einschleifens zersprang, was sehr leicht, namentlich wenn die Röhre etwas zu fest eingespannt ist, erfolgen kann. Die Porcellanröhren wurden soweit in die Platinhülsen eingeschoben, als es möglich war, ohne sie der Gefahr des Schmelzens auszusetzen. So war der Zweck, den ganzen nicht capillaren Theil des Apparates auf die Versuchstemperatur zu bringen, in sehr vollkommener Weise erreicht.

Die Gase wurden stets, bei *a* in Fig. 4, in die Porcellancapillaren selbst eingeleitet, während bei *b* behufs völligen Schlusses zwischen Porcellan- und Platinrohr ein gut schliessendes Stück Kautschukschlauch übergezogen wurde.

Den beschriebenen Platinapparat haben wir anfangs, nachdem wir ihn mit einer sehr dicken, gut anschliessenden Chamotteschicht umgeben hatten, direct in den glühenden Retortengraphit zu legen gewagt und hierbei auch öfters guten Erfolg gehabt. Wir sind indessen hiervon doch zurückgekommen und haben in dieser Weise keinen der später mitgetheilten Versuche angestellt. Wenn nämlich in dem Chamotte sich der geringste, bis auf das Platin hindurchgehende Riss bildete, und in diesen eine Spur Asche, die doch nicht ganz ausgeschlossen werden kann, gelangte, so bildete sich in dem Apparate in Folge der Entstehung von schmelzbarem Siliciumplatin ein feines Loch, wodurch wiederholte Reparaturen und entsprechender Zeitverlust entstanden. Wir haben uns daher nach einiger Zeit, trotz der erheblichen Ausgabe, die dadurch veranlasst wurde, entschliessen müssen, den ganzen im Ofen liegenden Theil des Apparates mit einer weiteren, cylindrischen Röhre zu umgeben, welche aus Platinblech von der gleichen Dicke, wie der Apparat selbst, gefertigt war. Diesen Cylinder — wir wollen ihn die Platinmuffel nennen — umhüllten wir mit einer dicken Chamotteschicht und setzten ihn fest in die Chamottewände des Ofens ein. Der Platinapparat selbst wurde vor jedem Experiment in die Platinmuffel eingeschoben, von deren Boden er, um ein Anschweissen zu verhüten, durch einige Körnchen Chamotte getrennt war. Er konnte dann nach Beendigung des Versuches bequem aus der Platinmuffel herausgezogen und auf seinen Zustand untersucht werden.

Wir erreichten so, dass der Platinapparat selbst stets nur von Luft umgeben war, und dass etwaige Spuren von Kohle und Asche denselben niemals treffen konnten. Diese kamen nur mit der Chamottebekleidung der Platinmuffel in Berührung, in welcher letzteren sie von Zeit zu Zeit — falls die Chamottehülle Risse erhalten hatte, die bis auf die Platinmuffel hindurchgingen — feine, dem Auge nicht erkennbare, aber doch durch die entstehende Undichtigkeit nachweisbare Löcher erzeugten.

Begreiflicherweise konnten diese feinen Risse, wenn während eines Versuches in der Muffel entstanden, die Beendigung desselben nicht stören, während sie den Apparat selbst natürlich sofort unbrauchbar gemacht hätten. Sobald wir in der Muffel ein Loch entdeckten, wurde dasselbe alsbald durch Verlöthung mit Platin vor dem Knallgasgebläse wieder geschlossen. Hierdurch erwuchsen uns anfangs zeitraubende Störungen, da wir genöthigt waren, den Apparat zum Zwecke der Reparatur jedesmal nach London zu schicken. Wir zogen es daher bald vor, das Verlöthen des Platins vor dem Knallgasgebläse selbst auszuführen, wozu nach einigen Versuchen die nöthige Erfahrung gewonnen ward.

Die Art und Weise, wie diese Löthungen ausgeführt wurden, soll in einem Anhange zu diesem Capitel kurz beschrieben werden.

Ueber Gewicht und Dimensionen der von uns benutzten Platinapparate sind folgende Angaben zu machen:

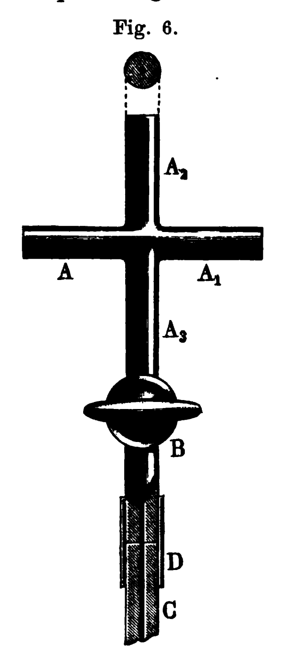
Der gesammte Platinapparat wog 1842 g [1]), nämlich: das eigentliche Versuchsrohr 783 g, die Platinmuffel 723 g, der später besprochene, für die Temperaturbestimmung nothwendige Platincompensator 336 g. Die Dimensionen sind:

Versuchsrohr: Länge des weiten Theils 22 cm, Durchmesser desselben 2,5 cm, aussen gemessen. Länge der Stiele je 17 cm, Durchmesser derselben 1,2 cm, aussen gemessen.

Platinmuffel: Länge circa 30 cm, Durchmesser 3 cm.

Compensator: Dimensionen der Stiele mit eingeschliffenen Porcellancapillaren genau wie beim Versuchsrohr. Verbunden sind dieselben durch eine starkwandige Platincapillare von 1 mm lichter Weite, 3,5 mm äusserem Durchmesser und 22 cm Länge. Der capillare Theil lag ganz im Ofen, sein Inhalt kam bei der Messung in der niederen wie der hohen Temperatur voll in Betracht und bewirkte also bei den Temperaturbestimmungen keinen Fehler.

Fig. 6.



Die Porcellancapillaren haben 19 cm Länge und 0,8 mm lichte Weite.

Es erübrigt noch zu beschreiben, in welcher Weise die verschiedenen Gase in den Apparat eingeführt und wie sie aus demselben verdrängt und gemessen wurden.

Ueber die Art ihrer Einführung giebt Fig. 6 genügend Aufschluss.

Ein Glashahn B befindet sich in der dickwandigen Glascapillare $A\,A_1\,A_2\,A_3$ und stösst bei D an die Porcellancapillare C. Durch die drei Arme können nach einander bequem drei verschiedene Gase in den Apparat eingeleitet werden.

Eine gleiche Vorrichtung befindet sich an der anderen Seite des Apparates.

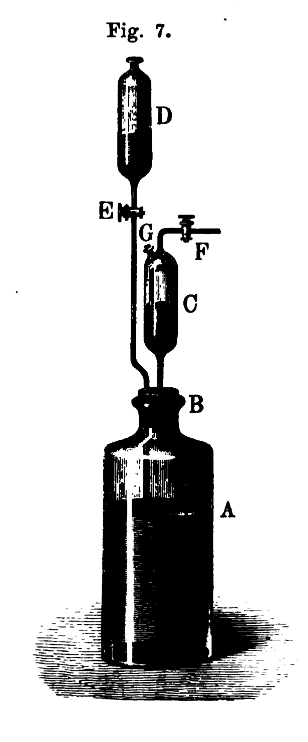
Die Glastheile waren uns von Herrn Franz Müller, Dr. Geissler's Nachfolger in Bonn, in ausgezeichneter Qualität hergestellt worden. Da dieselben ursprünglich für die Versuche mit Chlor und Brom

[1]) Das Arbeiten mit dem Platinapparate gestaltete sich, trotz seines beträchtlichen Gewichtes keineswegs übermässig kostspielig. Die Fabrik gestattete, nach Beendigung der Untersuchungen, den Apparat, den sie nach unseren Zeichnungen angefertigt hatte, zurückzugeben und erhob, statt der Gesammtsumme, nur eine entsprechend festgesetzte Vergütung. Aus diesem Grunde ist das Operiren mit Platinapparaten, wie wir im Laufe der letzten Jahre wiederholt gefunden haben, in der That bedeutend wohlfeiler, als dasjenige mit nach eigener Zeichnung angefertigten Porcellanapparaten. Denn

bestimmt waren, und daher die Anwendung von Schmiermitteln ausgeschlossen werden sollte, hatten wir Herrn Müller die Aufgabe gestellt, die Hähne in solcher Vollkommenheit anzufertigen, dass sie ohne Anwendung von Fett oder dergleichen vollkommen schliessen. Dieser Anforderung entsprechen die Hähne in der That. Vor dem Gebrauche haben wir dieselben successive mit rauchender Salpetersäure, Wasser, Alkohol und Aether gewaschen und dann in staubfreier Luft getrocknet. In dieser Weise vorbereitet, erwiesen sie sich gegenüber den bei unseren Versuchen in Betracht kommenden, allerdings nicht grossen Druckdifferenzen, vollkommen dicht.

In den Apparat wurden Stickstoff, Sauerstoff und Luft aus gewöhnlichen Gasometern, nachdem sie durch Kalilauge, Schwefelsäure und schliesslich Phosphorsäure-Anhydrid gereinigt waren, eingeleitet. Der Stickstoff war durch Leiten über glühendes Kupfer von Sauerstoff völlig befreit, wurde indessen zum Ueberfluss unmittelbar vor dem Einführen in die Trockenapparate durch alkalische Pyrogallollösung gewaschen.

Fig. 7.



Auf die Darstellung luftfreier Kohlensäure haben wir besondere Mühe verwandt.

Wir bereiteten dieselbe mittelst ausgekochter Sodalösung und Salzsäure in dem in Fig. 7 abgebildeten Apparate.

Absolut luftfrei im strengsten Sinne ist das von uns verwandte Kohlensäuregas nicht; auch halten wir nach zahlreichen Versuchen die Herstellung eines solchen für kaum möglich. Wir glauben indessen, dass das benutzte Gas weniger Luft enthielt, als die reinste Kohlensäure, welche man durch vorsichtiges Erhitzen von Magnesit oder aus festen Metallcarbonaten und Säuren erhalten kann.

---

ganz abgesehen davon, dass die Porcellanapparate ja bei der geringsten Verletzung absolut werthlos werden, während das Platin seinen Metallwerth behält, kommt beim Porcellan noch der Uebelstand hinzu, dass die Anfertigung stets circa drei Monate erfordert, dass ferner, ehe man an den Apparat gewöhnt ist, Verluste durch Zerspringen unvermeidlich sind, und dass aus diesen Gründen von einem neuen Apparate nicht wohl weniger als zehn bis fünfzehn Exemplare bestellt werden können. Bei dem reparirbaren und auch in seiner Form leicht abzuändernden Platinapparate begnügt man sich selbstverständlich mit einem Exemplare.

Im Uebrigen ist die Ausführung der Versuche selbstverständlich. Nachdem die Gase in den Apparat eingeführt und in demselben bis zur Annahme constanter Temperatur belassen waren, wurden sie durch einen Kohlensäurestrom hinausgedrängt, über Natronlauge aufgesammelt und in üblicher Weise gemessen. Um sicher zu sein, dass die beiden zur Vergleichung dienenden Gase die nämliche Temperatur gehabt hatten, wurden mehrere Füllungen unmittelbar nach einander ausgeführt, in der Art, dass die Gase in der Reihenfolge: Stickstoff, Kohlensäure, Luft, Kohlensäure, Stickstoff — eingeführt wurden, was mit Hülfe des Capillarkreuzes (Fig. 6) möglich war, ohne irgend welche Erschütterung an dem Apparate hervorzubringen, wie sie durch ein Wechseln von Kautschukverbindungen hervorgerufen worden wäre.

Die Versuche ergaben nun folgendes Resultat:

Erster Versuch: Der Apparat, gefüllt mit Stickstoff, enthielt ein Gasvolumen, welches, bei Zimmertemperatur feucht gemessen, 14,25 ccm betrug. Der gleiche Versuch, mit Luft angestellt, ergab 14,1 ccm, gleich darauf mit Stickstoff wiederholt, wurden 14,3 ccm gefunden; übersichtlich zusammengestellt:

Stickstoff	14,25 ccm
Luft	14,10 „
Stickstoff	14,30 „

Zweiter Versuch:

Stickstoff	14,95 ccm
Luft	14,90 „
Stickstoff	15,05 „

Schon diese beiden Versuche zeigen, dass Stickstoff und Luft bei der Versuchstemperatur den gleichen Ausdehnungscoëfficienten haben[1]).

In Rücksicht auf die vorher erwähnte Fehlerquelle — eine geringe Absorption von Sauerstoff durch das Platin —, welche sich natürlich um so mehr bemerklich machen musste, je länger wir den Sauerstoff resp. die Luft im Apparate verweilen liessen, haben wir indessen diesem Versuche noch keine endgültige Beweiskraft zugeschrieben; zumal bei dieser Art des Experiments nur Luft, nicht reiner Sauerstoff mit Stickstoff verglichen wurde, und sonach eine etwaige Verschiedenheit der Ausdehnung dieser beiden Gase nur in einem, auf $^1/_5$ ihres Werthes reducirten Betrage zur Beobachtung gelangen konnte.

---

[1]) Wie man sieht, sind in dem zweiten Versuche die Gasvolume im Apparate ein wenig grösser wie im ersten. Es rührt dies daher, dass der zweite Versuch an einem anderen Tage als der erste angestellt und der Apparat nicht genau in dem gleichen Zustande war. Dass aber die Temperatur bei jedem Versuche völlig constant geblieben war, ergiebt die gute Uebereinstimmung der zu Anfang und Ende des Experiments gefundenen Stickstoffvolumina.

Bestände eine solche Verschiedenheit wirklich, so hätte sie daher, wenn nur klein, bei dieser Fünftheilung vielleicht ganz übersehen werden können.

Völlig entscheidend ist indessen die folgende Versuchsreihe, welche übrigens zu ganz dem gleichen Ergebnisse führt.

Bei dieser verliessen wir das eben benutzte und auch bei den meisten, weiter unten beschriebenen Versuchen mit Chlor und Brom angewandte Verfahren, und kehrten zu dem speciell sogenannten Gasverdrängungsverfahren zurück, welches von Carl Meyer und mir für die Dampfdichtebestimmung fester und flüssiger Körper, von Crafts sodann für Ermittelung des Volumgewichts von Gasen angewandt worden ist.

Dasselbe besteht bekanntlich darin, dass ein kleines, genau gewogenes oder — nach der wichtigen Modification von Crafts — gemessenes Quantum Substanz in ein geräumiges, auf die Versuchstemperatur gebrachtes und mit Luft oder Stickstoff erfülltes Gefäss eingeführt wird, und dass die aus dem Gefässe verdrängte Gasmenge gemessen wird. Offenbar gestattete der in den vorigen Versuchen benutzte Apparat ohne Weiteres auch die Anwendung dieses Verfahrens, nur gestalteten sich die Versuche alsdann noch einfacher, weil die Anwendung der Kohlensäure vollständig wegfiel.

Der Apparat wurde mit reinem Stickstoff gefüllt, alsdann ward aus einer Gasbürette ein kleines, abgemessenes Volumen reinen Sauerstoffs eingeführt und das verdrängte Stickstoffvolumen ebenfalls in einer Gasbürette gemessen. Hierbei hatten wir zugleich den grossen Vortheil, dass der Apparat dauernd nur mit Stickstoff gefüllt war, Sauerstoff aber nur für Secunden in denselben geführt wurde. Die Beschreibung und Abbildung der Gasbüretten glauben wir unterlassen zu dürfen, da die Einrichtung derselben aus der Form der in Fig. 15 dargestellten, für den speciellen Fall der Untersuchung von Brom von uns abgeänderten Bürette vollkommen ersichtlich ist. Nur das untere Ansatzrohr für die Aufnahme des flüssigen Broms (Fig. 15) fehlte hier. Selbstverständlich hatten die Gasmessröhren der beiden Büretten für das eintretende und das austretende Gas stets genau die gleiche Temperatur; sie waren von fliessendem kaltem Wasser umgeben, das bei beiden der gleichen Wasserleitung entnommen ward. Die eingeführten Thermometer zeigten absolute Uebereinstimmung.

Die Versuche, bei der vollen Hitze des Ofens angestellt, ergaben folgende Resultate:

Platinapparat mit Stickstoff gefüllt:

Erster Versuch.

Eingeleiteter Sauerstoff . . .	3,50 ccm
Ausgetretener Stickstoff . . .	3,50 „

Zweiter Versuch.

Eingeleiteter Sauerstoff . . .	3,80 ccm
Ausgetretener Stickstoff . . .	3,82 „

Dritter Versuch.

Eingeleiteter Sauerstoff . . .	3,30 ccm
Ausgetretener Stickstoff . . .	3,25 „

Die Uebereinstimmung dieser Versuche unter einander, sowie mit den zuvor mitgetheilten führt, wie wir glauben, in entscheidender Weise zu dem Schlusse, dass Sauerstoff und Stickstoff bei der Temperatur unserer Versuche den gleichen Ausdehnungscoëfficienten besitzen.

Wir schliessen hieraus weiter, dass dieser Ausdehnungscoëfficient derselbe ist, wie der bei niederen Temperaturen für alle normalen Gase geltende. Denn sollten die beiden Gase durch Eintreten einer Dissociation ihre Dichte verändert haben, so wäre es eine an das Unmögliche grenzende Unwahrscheinlichkeit, dass diese Aenderung, bei zwei chemisch so durchaus differenten Körpern, bei gleicher Erhitzung gerade genau den gleichen Grad erreicht haben sollte; zumal wenn man bedenkt, dass drei dissociirbare, einander chemisch äusserst ähnliche Gase: Chlor, Brom und Jod, bei Einwirkung der Hitze in durchaus verschiedenem Maasse zersetzt werden.

Es erübrigte noch, die in den Versuchen zur Anwendung gekommene Temperatur mit dem Luft- bezw. Stickstoffthermometer zu messen, wozu wir nunmehr berechtigt waren, nachdem die Anwendung des Stickstoffs für thermometrische Zwecke bei der Versuchstemperatur festgestellt worden.

Messung der Temperatur.

Für die Messung der Temperatur, welche innerhalb unseres Versuchsrohres herrscht, bedienten wir uns desjenigen Verfahrens, welches fast gleichzeitig von Crafts und F. Meier zur Messung hoher Temperaturen und von H. Züblin und mir zur Bestimmung der Dichte des reinen (unverdünnten) Chlors bei Glühhitze angewandt worden ist.

Das Versuchsrohr wird mit reinem Stickstoff gefüllt und dieser darin belassen, bis er die Versuchstemperatur angenommen hat. Hierauf wird derselbe aus dem Rohre mittelst reiner Kohlensäure verdrängt, über Alkalilauge aufgefangen und gemessen. Nunmehr wird der gleiche Versuch, aber bei Zimmertemperatur angestellt. Aus der Vergleichung der Stickstoffvolume, welche der Apparat in beiden Fällen enthielt, ergiebt sich die Versuchstemperatur.

Das Verfahren würde eine unmittelbare Berechnung der Temperatur gestatten, wenn nicht die aus dem Ofen herausragenden capillaren Stiele, welche ja eine ganz andere Temperatur haben, eine Correctur nöthig machten. Hierfür musste natürlich eine Compensation angebracht werden. Der Compensator, dessen wir uns bedienten, hatte genau die Form der seitlichen Zuleitungsröhren unseres Platinapparates. Der weite Cylinder des letzteren war durch eine dünne Platincapillare ersetzt. Der Compensator war aus Platinblech von der gleichen Stärke wie dasjenige des Apparates gefertigt und in derselben Weise durch Einschleifen von Porcellanstielen mit capillarem Lumen capillar gemacht. Indem man nun die kleine Menge von Stickstoff, welche sich in dem Compensator sowohl bei Zimmertemperatur wie bei der Versuchstemperatur befunden, genau bestimmte und von dem bezüglichen Volumen im Gesammtapparat in Abzug brachte, ergab sich mit Schärfe das Stickstoffvolumen, welches lediglich der völlig erhitzte Theil des Apparates enthielt.

Noch eine weitere Correctur haben wir nöthig befunden, bei den Temperaturmessungen anzubringen.

Die von uns verwandte Kohlensäure war zwar von grosser Reinheit, wurde aber doch, wie schon erwähnt, von Alkalilauge nicht im strengsten Sinne vollkommen absorbirt. Es hat dies seinen Grund einerseits in der Anwesenheit von Spuren von Luft, die, wie oben hervorgehoben, absolut auszuschliessen unmöglich ist, andererseits in der geringfügigen Dissociation, welche die Kohlensäure bei der Versuchstemperatur erleidet, und welche die Bildung kleiner Mengen von Kohlenoxyd zur Folge hat. Obwohl die hierdurch entstehenden Gasmengen gering sind, so dass sie bei den im vorigen Abschnitte beschriebenen Versuchen durchaus irrelevant waren (zumal die dadurch erzeugten Fehler sich dort vollkommen compensiren), so war es doch bei der Temperaturbestimmung, welche für die Messung der Volumina das äusserste Maass erreichbarer Genauigkeit erfordert, nöthig, auch hierfür eine Compensation anzubringen. Dieselbe bot keine Schwierigkeit. Nachdem nämlich der Kohlensäureapparat eine Zeit lang im Gange war, nahm die Gasentwickelung in demselben einen so gleichförmigen Verlauf, dass während längerer Zeit die Zahl der Blasen, welche in einer gewissen Minutenzahl austraten, die gleiche blieb. Um daher die Menge der beigemischten Gasspuren genau kennen zu lernen, liessen wir bei dem eigentlichen Versuche die Kohlensäure stets die gleiche Zahl von Minuten den Apparat passiren. Alsdann liessen wir, je unmittelbar vor und nach dem Experiment, im gleichen Tempo Kohlensäure allein, und zwar je zehnmal so lange, als der Versuch selbst dauerte, durch den Apparat strömen, sammelten das vor- und nachher entwickelte Gas in einem und demselben Gefässe über Natronlauge auf und bestimmten die gewonnene kleine Menge desselben in einem mit sehr feiner Theilung versehenen, engen Messrohre. Den zwanzigsten Theil des so gefundenen Volumens brachten wir dann von dem bei der Temperaturbestimmung gefundenen Volumen in Abzug. Diese Cor-

rectur wurde sowohl in dem Experiment bei Zimmertemperatur wie in dem bei voller Hitze des Ofens angestellten, angebracht. Im ersteren Falle, wo die Bildung von Kohlenoxyd wegfiel, erwies sich freilich die Luftmenge als kaum messbar.

Diese Ergebnisse gestatten, die Versuchstemperatur zu berechnen, vorausgesetzt, dass während der Operation der Apparat sein Volumen nicht verändert hatte. Dass dies nicht der Fall war, konnte mit Sicherheit constatirt werden. Nicht nur hatte derselbe keinerlei Gestaltsänderung erlitten, sondern das Ausmessen seines Inhalts vor dem Versuche und nach dem völligen Erkalten ergab das gleiche Resultat.

Die Temperaturmessungen gaben folgende Werthe:

Erster Versuch.

A. Stickstoffinhalt des Apparates bei Zimmertemperatur.

Temperatur der Röhre	=	13,5° C.
Corrigirtes Stickstoffvolumen (d. h. Stickstoffvolumen nach Abzug der oben genannten spurenweisen Verunreinigungen), feucht gemessen	=	81,6 ccm
Temperatur des feucht gemessenen Stickstoffs . . .	=	17° C.
Barometerstand	=	706 mm
Stickstoff im Compensator	=	3,12 ccm

B. Stickstoffinhalt des Apparates bei der Versuchstemperatur.

Corrigirtes Stickstoffvolumen, feucht gemessen . .	=	13,25 ccm
Barometerstand	=	706 mm
Temperatur des feucht gemessenen Stickstoffs . . .	=	13,5° C.
Inhalt des Compensators	=	1,52 ccm

Zweiter Versuch.

Bei übrigens gleichen Daten wurde gefunden: Corrigirtes Stickstoffvolumen, feucht gemessen, = 13,53 ccm.

Dritter Versuch.

Bei übrigens gleichen Bedingungen: Corrigirtes Stickstoffvolumen, feucht gemessen, = 13,48 ccm.

Die bei voller Hitze des Apparates gefundenen Stickstoffmengen betragen, wie man sieht, hier ungefähr $13^1/_3$ ccm, während nach dem im vorigen Abschnitte beschriebenen Versuche der Apparat bei voller Hitze etwa $14^1/_3$ ccm Stickstoff fasste. Diese Differenz von circa 1 ccm beweist, dass die von uns angewandte Correctur für die durch Dissociation und Unreinheit der Kohlensäure etc. entstehenden Beimengungen keineswegs hätten vernachlässigt werden dürfen. Uebrigens ist Kohlensäure das einzige Gas, welches bei dieser Temperatur zur Verdrängung anwendbar

ist. Das von Crafts empfohlene Salzsäuregas, das bis 1500° vortreffliche Dienste leistet, zerfällt, wie weiter unten ausführlich gezeigt wird, bei der Temperatur unseres Ofens zum grossen Theil in Chlor und Wasserstoffgas, welch letzteres durch die Wände des Platinapparates diffundirt.

Die drei Bestimmungen, nach den bekannten Formeln [1]):

$$T = \frac{V - v}{v\alpha - V\gamma}$$

und

$$V = \frac{(A - a)\,(b - w_1)\,(1 + \alpha t)}{b\,(1 + \gamma t)\,(1 + \alpha t_1)}$$

$$v = \frac{(H - h)\,(b_1 - w_2)}{b_1\,(1 + \alpha t_2}$$

berechnet, ergeben als Versuchstemperatur:

Erster Versuch	1722° C.
Zweiter Versuch	1673° C.
Dritter Versuch	1682° C.

Es ergiebt sich also im Mittel dreier befriedigend übereinstimmender Messungen, bei denen die grösste Differenz 49° C. beträgt, als Temperatur im Innern unseres Versuchsrohres $1692^1/_3$° C. oder rund 1690° C.

Da nach den zuverlässigsten Bestimmungen [2]) Platin bei 1779° C., Palladium bei 1500° C. schmilzt, so arbeiteten wir also bei einer Temperatur, die rund 100° C. unter dem Schmelzpunkte des Platins und 190° C. über dem des Palladiums liegt.

Anhang.

1. Ueber das Verhalten von Sauerstoff zu Platin bei Weissgluth.

Es wurde oben erwähnt, dass unser Versuchsrohr, wenn erhitzt und frisch der Einwirkung des Sauerstoffs ausgesetzt, von diesem Gase nicht unerhebliche Mengen absorbirte.

Als Beleg hierfür dienen zunächst folgende Angaben:

---

[1]) In den Formeln haben die Buchstaben die gleiche Bedeutung, wie in der Abhandlung von H. Goldschmidt und V. Meyer, Ber. der deutschen chem. Ges. Bd. XV, S. 141.

[2]) Violle, Compt. rend. 1877, Bd. LXXXV, S. 543; 1878, Bd. LXXXVII, S. 981.

Das frisch, d. h. ohne vorgängiges, längeres Hindurchleiten von Sauerstoff — nach einander abwechselnd bei circa 1690° C. mit Sauerstoff und Stickstoff gefüllte Versuchsrohr ergab folgende Werthe:

Stickstoff		Sauerstoff	
1) 14,6 ccm	Mittel 14,55 ccm	1) 13,5 ccm	Mittel 13,5 ccm
2) 14,5 „		2) 13,5 „	
		3) 13,5 „	

Es war also von $14^{1}/_{2}$ ccm angewandten Sauerstoffs 1 ccm absorbirt worden.

Um in noch sicherer Weise festzustellen, dass hierbei wirklich eine Absorption von Sauerstoff stattfindet, leiteten wir längere Zeit einen Strom reiner, trockener Luft durch den Apparat, fingen dieselbe alsdann in einem Gassmessrohre auf und bestimmten den Sauerstoffgehalt derselben durch Absorption mittelst pyrogallussaurem Alkali. Die so aufgesammelte Luft enthielt nur 17,2 Proc. Sauerstoff, hatte also beim Passiren durch den Apparat circa $3^{1}/_{2}$ Proc. Sauerstoff verloren.

Dass durch $1^{1}/_{2}$ stündiges Hindurchleiten von reinem Sauerstoffgas durch den Apparat die Absorptionsfähigkeit desselben fast ganz aufgehoben wird, ist bereits oben gezeigt worden.

2. Löthungen am Platinapparat mittelst des Knallgasgebläses.

Wie oben erwähnt, waren wir von Zeit zu Zeit genöthigt, kleine Risse an unserer Platinmuffel durch Verlöthung zu repariren. Obwohl wir mit den Kunstgriffen, welche in den Platinschmelzereien üblich sind, nicht vertraut sind, so möchten wir doch die Art, wie wir operirten, hier mittheilen, da dieselbe sich als bequem erwies und daher vielleicht hier und da den Fachgenossen nützlich sein könnte.

Das Platinrohr wurde mittelst einer kräftigen Bunsen'schen Flamme an der zu löthenden Stelle zum Rothglühen erhitzt und auf den Riss ein nicht zu dünnes Stück Platinblech gelegt. Wasserstoff und Sauerstoffgas sind in geräumigen Gasometern in reichlicher Menge parat gehalten; namentlich sehe man sich gehörig mit Wasserstoff vor. Die Löthung geschah mit dem Daniell'schen Knallgasgebläse, dessen Flamme so regulirt wurde, dass sie vor dem Zutritt des Sauerstoffs eine Länge von circa 12 cm hatte. Dann liess man den Sauerstoff zuströmen, wodurch sich die Flamme bekanntlich bedeutend verkleinert. Das richtige Verhältniss ist getroffen, wenn der innere Flammenkegel etwa 8 mm Länge hat. Mit dieser Flamme nähert man sich der zu löthenden Stelle allmälig und zwar so, dass die Flamme nicht zu steil zu dem aufgelegten Platinbleche steht. Dabei beobachtet man, indem man die Augen durch eine Rauchglasbrille schützt, sehr sorgfältig die erhitzte Fläche. Sobald die Stelle weissglühend geworden und das aufgelegte Blech zu einer

Kugel zusammenschmilzt, ist die grösste Aufmerksamkeit nothwendig. Es tritt nämlich bald nach dem Schmelzen ein Moment ein, in welchem das Platin anfängt Funken zu sprühen. Dabei zerfliesst die geschmolzene Kugel und bedeckt die Oeffnung ganz oder theilweise. In diesem Moment muss man die Knallgasflamme entfernen, da man sonst Gefahr läuft ein Loch in das Gefäss zu schmelzen. Bei kleinen Oeffnungen genügt ein einmaliges Verschmelzen, wenn man die richtige Stelle getroffen hat. War dieses nicht der Fall, so wiederholt man die Procedur so oft, als es nöthig ist, um die ganze Oeffnung zu verschliessen.

Die so gelöthete Stelle ist rauh und wulstig. Um sie eben zu machen, entfernt man die hervorragenden Theile mit einer Schlichtfeile und glättet mit Schmirgelpapier oder Seesand und Wasser.

Unsere Löthungen hielten vollkommen dicht und waren meist nach beendigter Politur auch mit dem Auge nicht mehr aufzufinden.

Drittes Capitel.

Ueber die Dichte des Broms bei hohen Temperaturen.

Wie im ersten Capitel erwähnt, liegen nur wenige Beobachtungen über die Dichte des Broms bei hohen Temperaturen vor. Bei den Versuchen, welche ich selbst angestellt habe [1]), war das Brom in Gestalt von Platinbromid angewandt worden, während Crafts [2]), der mit freiem Brom arbeitete, nur zwei Bestimmungen, die er selbst als vorläufige bezeichnet, bei circa 1200° C. ausgeführt hat.

Ein bestimmtes Maass der Dissociationsgrösse des Broms war durch diese Versuche noch nicht gegeben, während dieselben immerhin unzweideutig eine beträchtliche Abnahme seiner Dichte bei Glühhitze constatirte.

Unsere Untersuchungen über das Brom sind ausschliesslich mit dem freien Elemente, nicht wie die früheren mit Platinbromid ausgeführt worden.

Eine möglichst weit fortgeschrittene Zersetzung des Halogenmoleküls suchten wir zu erreichen einerseits durch starke Erhitzung, andererseits durch Verdünnung des erhitzten Dampfes mit einem indifferenten Gase.

Dass wir uns von dieser letzteren Maassregel einen nennenswerthen Erfolg zu versprechen haben würden, dafür schienen uns vor allen anderen die schönen Versuche von Horstmann [3]) über die Essigsäure zu sprechen. Dieser Forscher hat bekanntlich gefunden, dass der Dampf der Essigsäure, welcher, für sich allein untersucht, erst bei 250° die normale Dichte zeigt, bereits bei Zimmertemperatur ein mit der Theorie genau übereinstimmendes Volumgewicht hat, wenn man ihn mit einem sehr grossen Ueberschuss von Luft verdünnt.

Nimmt man an, dass die Verringerung der abnormen Dichte des Essigsäuredampfes auf den normalen Werth ihre Ursache in einer Dissociation

---

[1]) Ber. der deutschen chem. Ges. (1880) Bd. XIII, S. 405.
[2]) Compt. rend. Bd. XC, S. 184.
[3]) Ber. der deutschen chem. Ges. Bd. III, S. 78.

ler im noch nicht völlig vergasten Dampfe enthaltenen Moleculargruppen hat, so folgt aus Horstmann's Beobachtungen, dass man (um einen etwas derben Ausdruck zu gebrauchen) bei Dissociationsversuchen eine Ersparniss in der Erhitzung von wenigstens 230° C. machen kann, wenn man das Mittel der Verdünnung zu Hülfe nimmt.

Das angewandte Verfahren war im Wesentlichen dasjenige, welches ich[1]) als Methode zur Bestimmung des specifischen Gewichts permanenter Gase beschrieben und später in Gemeinschaft mit Heinrich Goldschmidt[2]) für Temperaturen bis 1200° ausgearbeitet habe.

Ein horizontales Rohr, das auf beiden Seiten in Capillarröhren mündet, wird auf die Versuchstemperatur gebracht und mit Bromdampf, welcher mit einem Ueberschuss von Stickstoff vermischt worden, angefüllt. Nachdem das Gasgemisch die Versuchstemperatur angenommen, wird es mittelst reiner Kohlensäure, welche durch die eine der capillaren Mündungen eingeleitet wird, aus dem Rohr verdrängt, und zwar so, dass es zunächst in einen Jodkaliumlösung enthaltenden Absorptionsapparat und aus diesem in ein mit Alkalilauge gefülltes Gasmessgefäss gelangt. Das Halogen bleibt im Jodkaliumapparat, und seine Gewichtsmenge wird durch Titriren bestimmt. Im Messrohr wird die Menge des verdünnenden Stickgases in üblicher Weise ermittelt, nachdem die Lauge durch destillirtes Wasser ersetzt ist. Unmittelbar vor und nach dem Versuch wird die gleiche Operation, aber unter Anwendung von reiner Luft, beziehungsweise Stickstoff, ohne Halogen ausgeführt und die im Rohr enthaltene Luft- beziehungsweise Stickstoffmenge ebenso über Alkalilauge gesammelt und über Wasser gemessen. Die völlige Uebereinstimmung der vor und nach dem Versuche gefundenen Luftmenge beweist, dass während des Versuchs keine Temperaturänderung stattgefunden hat.

Die so gewonnene Luft- oder Stickstoffmenge giebt, verglichen mit dem Inhalt des Rohres bei Zimmertemperatur, zugleich die Versuchstemperatur (die übrigens für die Gasdichtebestimmung selbst nicht bekannt zu sein braucht), wenn man für einen geeigneten Compensatorversuch sorgt, wie solcher im vorigen Abschnitt ausführlich beschrieben worden ist.

Aus den genannten Bestimmungen ergiebt sich ohne Weiteres die gesuchte Dichte. Man kennt das Volumen an reiner Luft, beziehungsweise Stickstoff, welche der Apparat bei der Versuchstemperatur fasst; man kennt ferner das Luftvolumen, welches er bei der gleichen Temperatur, mit bromhaltiger Luft gefüllt, einschliesst. Die Differenz beider Volume giebt das Volumen des Bromgases.

Da nun das Gewicht des letzteren durch Titriren ermittelt ist, so sind die zur Dichtebestimmung erforderlichen Daten gegeben; denn als Temperatur wird, wie beim Luftverdrängungsverfahren die Zimmer-

---

[1]) Ber. der deutschen chem. Ges. Bd. XIII, S. 2019.

[2]) Ber. der deutschen chem. Ges. Bd. XV, S. 137 u. 1161.

temperatur, als Druck der, um die herrschende Tension des Wasserdampfes verringerte Barometerstand in Rechnung gebracht, während die Versuchstemperatur selbst nicht in Betracht kommt.

Dieses Verfahren, für niedere Temperaturen und indifferente Gase äusserst einfach und leicht ausführbar, gestaltet sich immerhin schwieriger, wenn es sich um so aggressive Körper wie Chlor und Brom handelt, und besonders, wenn bei Roth- und Gelbglühhitze gearbeitet wird. Wir haben indessen die sich entgegenstellenden Hindernisse, wenn auch erst nach zahlreichen Versuchen, überwunden. Es versteht sich von selbst, dass die Berührung der Gase mit anderen als aus Glas und Porcellan bestehenden Theilen des Apparates ausgeschlossen ward, sowie, dass nur äusserst reines Chlor- und Bromgas, welches unmittelbar vor dem Eintritte in das Versuchsrohr successive durch Wasser, Schwefelsäure und Phosphorsäureanhydrid strich, zur Verwendung kam. Das Brom, das aufs sorgfältigste gereinigt war, wurde vor der Verwendung schliesslich in einem mit eingeschliffenem Geissler'schen Thermometer versehenen und in den Kühler eingeschliffenen Fractionirkölbchen destillirt und von völlig constantem Siedepunkt gefunden.

Als Porcellangefässe dienten uns bei den meisten Versuchen die in Fig. 5 abgebildeten Röhren mit capillarem Stiel aus der Porcellanfabrik von Gosse in Bayeux. Die verwandten Glashähne waren dieselben, welche auf Seite 14 beschrieben sind, und welche, wie dort mitgetheilt, Herr Franz Müller, Dr. Geissler's Nachfolger in Bonn, in solcher Vollkommenheit hergestellt hatte, dass sie ohne Anwendung von Schmiermitteln schlossen.

Wir arbeiteten bei den Temperaturen:

14° C. (Zimmertemperatur),
100° C. (Wasserdampf)
circa 900° C. (Fletcher'scher Gasofen ohne Gebläse),
circa 1200° C. (derselbe mit Gebläse).

Selbstverständlich wurde bei den niederen Temperaturen das Porcellan durch Glasröhren mit capillaren Stielen ersetzt.

Von Interesse sind zunächst einige Versuche über die Dichte des Broms bei niederer Temperatur und starker Verdünnung.

Das Brom, welches bei 63° C. siedet, zeigt, wie Hans Jahn [1]) nachgewiesen hat, bei Temperaturen, die nicht sehr hoch über seinem Siedepunkte liegen, eine grössere Dichte als die berechnete, und erst gegen 230° C., also 170° über seiner Kochtemperatur, sinkt seine Dichte auf den normalen Werth von Br_2 herab. Hans Jahn arbeitete mit unverdünntem Brom. Wenn nun unsere Voraussetzung, dass die Verdünnung die Dissociation der Halogenmoleküle erleichtern werde,

---

[1]) Sitzungsber. d. k. Akademie zu Wien, Märzheft 1882. — Ber. der deutschen chem. Ges. Bd. XV, S. 1238.

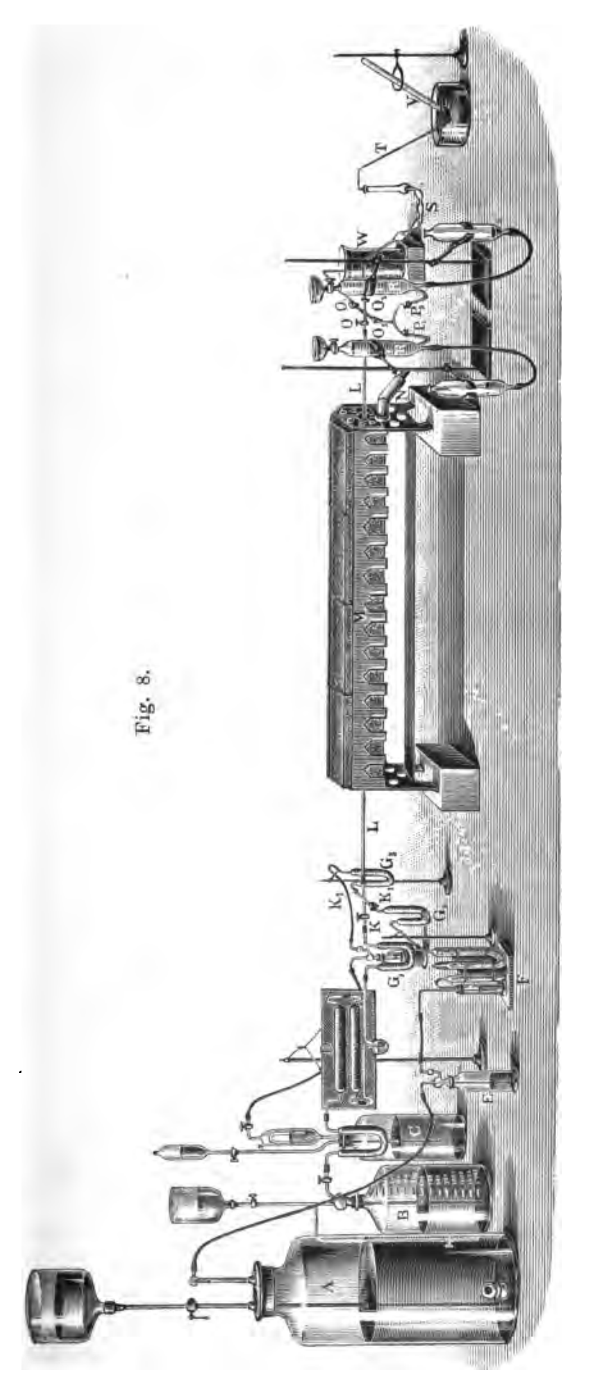
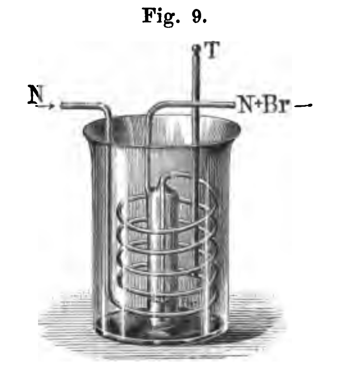


Fig. 8.

richtig war, so durften wir erwarten, mit stark verdünntem Brom schon bei niederer Temperatur den normalen Werth der Bromdichte zu finden. Dies hat sich völlig bestätigt. Das Brom, mit seinem zehnfachen Volumen Luft verdünnt, zeigt schon bei Zimmertemperatur — also circa 50° unterhalb seines Siedepunktes — genau die für Br_2 berechnete Dampfdichte.

Die Anordnung des ganzen Apparates ergiebt sich aus Fig. 8 (a. v. S.). *A* ist ein mit Stickstoff gefülltes Gasometer, *B* ein ausschliesslich aus Glas gefertigtes und mit eingeschliffenen Stöpseln versehenes, in grober Weise graduirtes Gasometer, welches bei den Versuchen mit Brom nur zuweilen, bei denen mit Chlorgas aber immer Anwendung fand. Daselbst wurde das Chlor entweder rein oder mit Stickstoff verdünnt aufgesammelt und zwar über mit Chlor gesättigter Kochsalzlösung. Bei den Versuchen mit Brom wurde dieses Gasometer nur dann angewandt, wenn das Halogen mit einem grossen Ueberschuss von Stickstoff verdünnt war. Bei den meisten Versuchen wurde dasselbe indessen ausgeschaltet und ein mit Brom geschwängerter Luftstrom in der Weise erzeugt, dass reine trockene Luft über eine Schicht von Glasperlen, die mit Brom getränkt waren, geleitet wurde. Die so mit Brom gesättigte Luft wurde darauf über eine sehr lange Schicht von Glasperlen geführt, um sie von jeder Spur tropfbarflüssigen Broms zu befreien. In derselben Weise wurde verfahren, wenn mit Brom beladenes Stickgas zur Verwendung kam. In einigen Fällen wurde auch die Sättigung des Stickgases mit Brom bei niederer Temperatur durch den in Fig. 9 abgebildeten Apparat bewirkt, welcher wohl ohne besondere Erklärung verständlich ist.

Fig. 9.

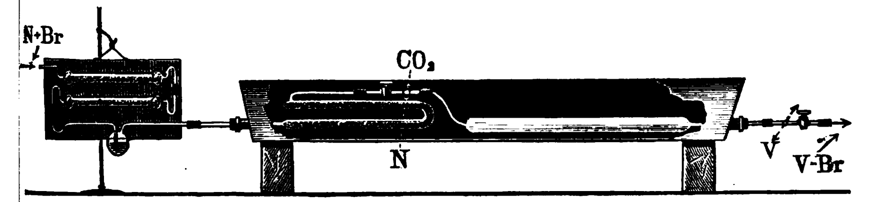


Zu Fig. 8 zurückkehrend, bemerke ich, dass *C* den vorher beschriebenen und in Fig. 7 besonders dargestellten Kohlensäureapparat bedeutet. *D, E, F, G, H* sind Wasch- und Trockenapparate, welche mit Alkalilauge, Schwefelsäure, in Schwefelsäure getränkten Glasperlen und mit Phosphorsäureanhydrid gefüllt sind.

Unmittelbar vor dem Eintritte in das Versuchsrohr passirten die Gase stets die Phosphorsäureanhydridröhren G_1 G_2 G_3. *K* ist der mehrfach erwähnte, in Fig. 6, Seite 14, abgebildete F. Müller-Geissler'sche Glashahn mit seinen capillaren Glasarmen und den Quetschhähnen K_1 und K_2. Mit den Gummischläuchen resp. Quetschhähnen kommt nur Stickstoff, Luft oder Kohlensäure, niemals aber noch zu untersuchendes Halogen in Berührung, welches beim Eintritte in den Apparat den Glashahn passirt. Nur beim Verlassen des Apparates, da wo es ins Zimmer, beziehungsweise das Kalkgefäss tritt, passirt das Halogen einen Quetschhahn. *L* sind die aus dem Ofen herausragenden capillaren Stiele der

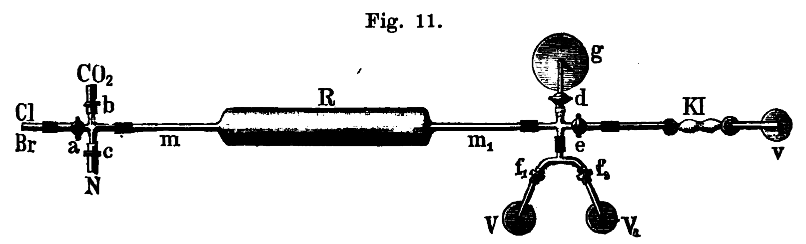
Versuchsröhre, welch letztere in Fig. 5, Seite 12, abgebildet ist. *M* ist der Fletcher'sche Gasofen, *N* das Zuleitungsrohr desselben, *R* Städel'sche Stickstoffbestimmungsapparate, O O_1 O_2 O_3 der zweite Geissler'sche Hahn mit seinen einzelnen Theilen, *W* ein mit Kalk gefülltes Gefäss zur Absorption von überschüssigem, aus dem Apparate hinauszuschaffendem Halogen. *S* ist der mit Jodkaliumlösung gefüllte Absorptionsapparat, aus welchem das von Halogen befreite Stickgas durch die Gasentbindungsröhre *T* in das Gasmessrohr *V* tritt. Aus den Städel'schen Apparaten werden die Gase in bekannter Weise in Gasmessröhren übergeführt. Die gesammte Anordnung des Apparates ist so getroffen, dass das Halogen auf seinem ganzen Wege nur mit Porcellan und Glas in Berührung kommt. Sämmtliche Leitungsröhren sind von genau gleichem Kaliber und stossen mit ihren Endflächen scharf an einander, so dass eine Berührung mit Kautschuk vermieden wird. Dass trotz der Complication dieses Apparates die aggressiven Eigenschaften des Chlors und Broms keinerlei Fehlerquellen involvirten, beweist am besten die vollkommene Uebereinstimmung der gefundenen Halogendichten mit der Theorie, welche bei niederen Temperaturen mit den Halogenen von normaler Molecularconstitution erzielt wurde. Die Anordnung des Versuchs war bei niederen Temperaturen im Grossen und Ganzen die nämliche wie in Fig. 8, doch gestaltete sie sich natürlich durch die Ausschaltung des Fletcher-Ofens und Ersetzung desselben entweder durch eine mit kaltem Wasser gefüllte Rinne oder durch einen mit Wasserdampf geheizten Mantel einfacher. Fig. 10 wird genügen, um die bezüglichen Abänderungen zu erläutern.

Fig. 10.



Die gesammte Anordnung dürfte übersichtlich durch die folgende in Fig. 11 dargestellte schematische Skizze, welche aus der Vogelperspec-

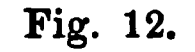
Fig. 11.

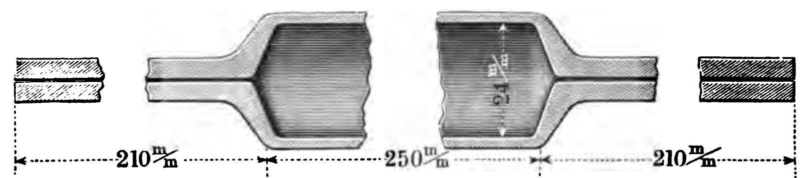


tive genommen ist, zur Anschauung gebracht werden. Bei Cl, Br treten die verdünnten Halogene ein, bei N und CO_2 Kohlensäure und Stick-

stoff. A und E sind die Geissler'schen Hähne, B, C, F_1 und F_2 Quetschhähne, G das mit Kalk gefüllte Gefäss, M und M_1 die Capillaren, R das Versuchsrohr, V, V_1 und v mit Lauge gefüllte Gasmessapparate, KJ das mit Jodkalium gefüllte Absorptionsgefäss.

Das in Fig. 12 abgebildete Porcellangefäss ist etwas kürzer und dicker, als die zuerst von uns benutzten langen Röhren, welche H. Gold-


Fig. 12.



schmidt und ich beschrieben haben. Wir haben nämlich für Versuche bei höherer Temperatur, als sie der Fletcher-Ofen gewährt, eine zweite Art von Porcellanröhren in Bayeux anfertigen lassen, deren kürzerer Bauch das Arbeiten in einem Ofen, der kürzer ist, als sie der Fletcher'sche besitzt, gestattet. Diese Röhren sind in Fig. 12 abgebildet.

Fig. 13.

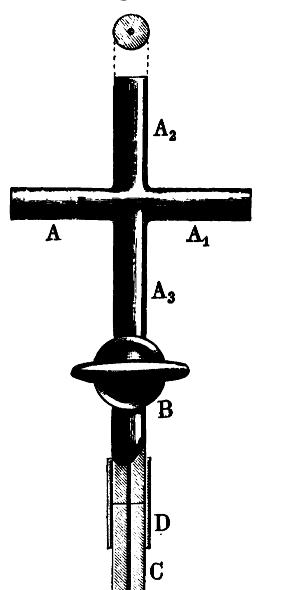
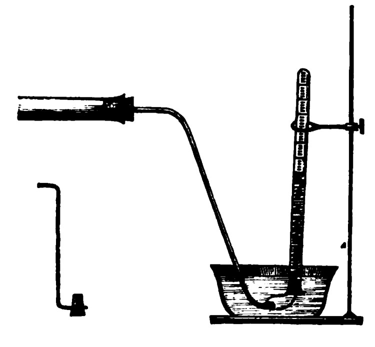


Fig. 14.



Diese Anordnung gestattete durch blosses Oeffnen und Schliessen der Hähne nach Belieben verdünntes Halogen, Kohlensäure und Stickstoff in den Apparat einzuführen, hinauszuschieben und zu messen, zugleich unmittelbar vor und nach dem Versuche Temperaturbestimmungen auszuführen. Es ist, zumal bei dem glühenden Apparate, durchaus nothwendig, dass derselbe ein Füllen mit verschiedenen Gasen ohne Entfernung und Wiederherstellung irgend welcher Kautschukverbindung ermöglicht. In den capillaren Röhren des am Geissler'schen Hahne befindlichen Kreuzes, welches in Fig. 13 (identisch mit Fig. 6) hier

nochmals abgebildet ist, befinden sich so geringe Mengen Gas, dass dieselben weder gemessen noch gewogen werden können. Schliesslich sei noch bemerkt, dass wir die Aufsammlung der Gase über Kalilauge, da wo sie nicht im Städel'schen Apparate vorgenommen wurde, mittelst der kleinen, mit Quecksilberverschluss versehenen Vorrichtung (Fig. 14) bewirkten. Dieselbe ist wohl ohne Erläuterung verständlich — übrigens soeben von Jlinski[1]) abgebildet und beschrieben worden.

Wir lassen nunmehr die Ergebnisse der einzelnen Versuche folgen, vorausschickend, dass das verwandte Brom, welches auf die zuvor beschriebene Weise gereinigt war, sich bei der Titrirung als völlig rein erwies:

0,1520 g desselben, mittelst eines trockenen Luftstromes in Jodkalium eingeleitet, schieden eine Jodmenge aus, welche bei der Titrirung mit unterschwefligsaurem Natrium 18,99 ccm Lösung, entsprechend 0,15194 g Brom erforderte.

1. Dampfdichte des Broms bei Zimmertemperatur.

1 ccm der Lösung des unterschwefligsauren Natrons enthielt 0,008244 g.

Erster Versuch.

Luftvolumen 1	=	74,0	ccm
Luftvolumen 2	=	73,6	„
Mittel	=	73,8	„
Volumen der bromhaltig. Luft, entbromt	=	67,43	„
Brom	=	6,37	„
$Na_2S_2O_3$ zur Titrirung des Jods . . .	=	9,75	„

entsprechend 0,0407 g Brom.

Barometerstand	=	725 mm
Zimmertemperatur	=	13° C.

Dichte = 5,511.

Zweiter Versuch.

Luftvolumen 1	=	74,0	ccm
Luftvolumen 2	=	73,6	„
Mittel	=	73,8	„

[1]) Ber. der deutschen chem. Ges. Bd. XVII, S. 1347.

Volumen der bromhaltig. Luft, entbromt	=	67,17 ccm
Brom	=	6,63 „
$Na_2S_2O_3$ zur Titrirung des Jods . . .	=	10,2 „

entsprechend 0,04257 g Brom.

Barometerstand	=	725 mm
Zimmertemperatur	=	13^0 C.

Dichte = 5,538.

Dritter Versuch.

Bei 14^0 Zimmertemperatur.

Luftvolumen 1	=	74,2 ccm
Luftvolumen 2	=	74,1 „
Mittel	=	74,15 „
Volumen der bromhaltig. Luft, entbromt	=	66,85 „
Brom	=	7,30 „
$Na_2S_2O_3$	=	11,0 „

entsprechend 0,0459 g Brom.

Barometerstand	=	723,2 mm
Temperatur	=	$13,5^0$ C.

Dichte = 5,449.

Vierter Versuch.

Bei 14^0 Zimmertemperatur.

Luftvolumen 1	=	74,2 ccm
Luftvolumen 2	=	74,1 „
Mittel	=	74,15 „
Volumen der bromhaltig. Luft, entbromt	=	67,0 „
Brom	=	7,15 „
$Na_2S_2O_3$	=	10,8 „

entsprechend 0,04508 g Brom.

Barometerstand	=	723,2 mm
Temperatur	=	$13,5^0$ C.

Dichte = 5,464.

Diese Versuche ergeben also, dass das Brom bei Zimmertemperatu also circa 50^0 unterhalb seines Siedepunktes bei genügender Verdünnun völlig normale Dichte zeigt, während es im reinen Zustande eine solch erst 170^0 über seiner Kochtemperatur erreicht.

Die folgende Zusammenstellung lässt dieses deutlich hervortreten.

Brom bei 13° C.

Verdünnung: 10,5 Thle. Luft auf 1 Thl. Bromdampf.
Dichte = 5,51.

Verdünnung: 10,1 Thle. Luft auf 1 Thl. Bromdampf.
Dichte = 5,54.

Brom bei 13° C.

Verdünnung: 10,1 Thle. Luft auf 1 Thl. Bromdampf.
Dichte = 5,45.

Brom bei 14° C.

Verdünnung: 10,3 Thle. Luft auf 1 Thl. Bromdampf.
Dichte = 5,46.

Diese Werthe stimmen mit der für Br_2 berechneten Dichte:

5,52

sehr befriedigend überein.

2. Dampfdichte des Broms bei circa 900° (Porcellanrohr, Fletcher-Ofen ohne Gebläse).

Die Temperaturen 900° und 1200°, wie sie im Fletcher'schen Ofen mit und ohne Gebläse herrschen, wurden nur in einigen Versuchen luftthermometrisch bestimmt, deren Daten sich in dem vom Chlor handelnden Capitel vorfinden. Eine jedesmalige Bestimmung der Temperatur erschien hier ganz überflüssig, da dieselbe ja doch auf die Dichtebestimmung keinen Einfluss hat.

Erster Versuch.

Stärke der $Na_2S_2O_3$-Lösung; 1 ccm enthält 0,008184 g.

Brom mit 11 Thln. Stickstoff.

Luftvolumen 1	= 27,8 ccm
Luftvolumen 2	= 27,8 „
Mittel	= 27,8 „
Volumen der bromhaltig. Luft, entbromt	= 25,6 „
Brom	= 2,2 „
$Na_2S_2O_3$ zur Titrirung des Jods	= 3,4 „

entsprechend 0,01409 g Brom.

Barometerstand	= 719,7 mm
Temperatur	= 13,5° C.

Dichte = 5,478.

Zweiter Versuch.

Brom mit 8,5 Thln. Stickstoff.

Stickstoffvolumen	= 27,8 ccm
Bromhaltiger Stickstoff, entbromt	= 24,9 „
Brom	= 2,9 „
$Na_2S_2O_3$	= 4,27 „

entsprechend 0,017695 g Brom.

Barometerstand	= 719,7 mm
Temperatur	= 13,5° C.

Dichte = 5,414.

Dritter Versuch.

Brom mit 8,3 Thln. Stickstoff.

Stickstoffvolumen 1	= 27,9 ccm
Stickstoffvolumen 2	= 27,95 „
Mittel	= 27,925 „
Bromhaltiger Stickstoff, entbromt	= 25,0 „
Brom	= 2,93 „
$Na_2S_2O_3$	= 4,4 „

entsprechend 0,01823 g Brom.

Barometerstand	= 719,5 mm
Temperatur	= 14° C.

Dichte = 5,433.

Vierter Versuch.

Brom mit 6,7 Thln. Stickstoff.

Stickstoffvolumen 1	= 27,95 ccm
Stickstoffvolumen 2	= 27,9 „
Mittel	= 27,925 „
Bromhaltiger Stickstoff, entbromt	= 24,3 „
Brom	= 3,63 „
$Na_2S_2O_3$	= 5,4 „

entsprechend 0,02237 g Brom.

Barometerstand	= 719,5 mm
Temperatur	= 14° C.

Dichte = 5,382.

Fünfter Versuch.

Brom mit 6,3 Thln. Stickstoff.

Stickstoffvolumen	=	27,9 ccm
Bromhaltiger Stickstoff, entbromt	=	24,1 „
Brom	=	3,8 „
$Na_2S_2O_3$	=	6,0 „

entsprechend 0,02486 g Brom.

Barometerstand	=	719,5 mm
Temperatur	=	14° C.

Dichte = 5,59.

Diese Versuche ergeben, dass die Dichte des Bromgases selbst bei einer Verdünnung mit dem elffachen Volumen Stickgas bei 900° noch die normale ist.

Zusammenstellung der Resultate.

Verdünnung:

11,0	Thle.	Stickstoff	auf 1	Thl.	Brom,	Dampfdichte	5,478
8,5	„	„	„ 1	„	„	„	5,414
8,3	„	„	„ 1	„	„	„	5,433
6,7	„	„	„ 1	„	„	„	5,382
6,3	„	„	„ 1	„	„	„	5,59

Wir wenden uns nunmehr zur Mittheilung derjenigen Versuche, welche mit Brom bei 1200° C. angestellt wurden, und welche bereits eine beträchtliche Dissociation des Bromgases constatiren liessen. Die Erhitzung geschah wiederum im Porcellanrohre, im Fletcherofen mit Gebläse.

3. Dampfdichten des Broms bei 1200° C. (Porcellanrohr).

Zur Titration wurde eine Lösung von gleicher Concentration wie bei den vorigen Versuchen verwendet. — Bei diesen, wie allen mit dem mit Gebläse verbundenen Fletcherofen angestellten Versuchen wurden die Porcellanröhren mit Asbestpapier umwickelt, um ein Anschmelzen der Glasur an die Stützen zu vermeiden.

Erster Versuch.

Brom mit 4,8 Thln. Stickstoff.

Stickstoffvolumen 1	=	21,8 ccm
Stickstoffvolumen 2	=	21,5 „
Mittel	=	21,65 „
Bromhaltiger Stickstoff, entbromt .	=	17,9 „
Brom	=	3,75 „
$Na_2S_2O_3$ zur Titrirung des Jods . .	=	4,5 „

entsprechend 0,01865 g Brom.

Barometerstand	=	708 mm
Temperatur	=	15° C.

Dichte = 4,434.

Zweiter Versuch.

Brom mit 4 Thln. Stickstoff.

Stickstoffvolumen 1	=	21,5 ccm
Stickstoffvolumen 2	=	21,4 „
Mittel	=	21,45 „
Bromhaltiger Stickstoff, entbromt .	=	17,1 „
Brom	=	4,35 „
$Na_2S_2O_3$ zur Titrirung des Jods . .	=	4,95 „

entsprechend 0,020513 g Brom.

Barometerstand	=	708 mm
Temperatur	=	15° C.

Dichte = 4,204.

Dritter Versuch.

Stickstoffvolumen 1	=	22,8 ccm
Stickstoffvolumen 2	=	22,4 „
Mittel	=	22,6 „
Bromhaltige Luft	=	18,0 „
Brom	=	4,6 „
$Na_2S_2O_3$ zur Titrirung des Jods . .	=	5,35 „

entsprechend 0,02217 g Brom.

Barometerstand	=	714 mm
Temperatur	=	18° C.

Dichte = 4,322.

Vierter Versuch.

Stickstoffvolumen 1	=	22,4 ccm
Stickstoffvolumen 2	=	22,43 „
Mittel	=	22,42 „

Bromhaltiger Stickstoff, entbromt .	=	17,52 ccm
Brom	=	4,90 „
$Na_2S_2O_3$ zur Titrirung des Jods . .	=	6,15 „

entsprechend 0,02548 g Brom.

Barometerstand	=	714 mm
Temperatur	=	18⁰ C.
Tension des Wasserdampfes . . .	=	15,35

Dichte = **4,549.**

Fünfter Versuch.

Stickstoffvolumen 1	=	22,43 ccm
Stickstoffvolumen 2	=	17,4 „
Brom	=	5,03 „
$Na_2S_2O_3$ zur Titrirung des Jods . .	=	6,3 „

entsprechend 0,02610 g Brom.

Barometerstand	=	714 mm
Temperatur	=	18⁰ C.

Dichte = **4,654.**

Sechster Versuch.

Stickstoffvolumen 1	=	22,08 ccm
Stickstoffvolumen 2	=	21,90 „
Mittel	=	22,0 „
Bromhaltiger Stickstoff, entbromt .	=	18,0 „
Brom	=	4,0 „
$Na_2S_2O_3$ zur Titrirung des Jods .	=	5,0 „

entsprechend 0,02072 g Brom.

Barometerstand	=	715 mm
Temperatur	=	17,5⁰ C.

Dichte = **4,62.**

Siebenter Versuch.

Brom mit 4,5 Thln. Stickstoff.

Stickstoffvolumen 1	=	21,9 ccm
Stickstoffvolumen 2	=	22,0 „
Mittel	=	21,95 „
Bromhaltiger Stickstoff, entbromt .	=	18,02 „
Brom	=	3,93 „
$Na_2S_2O_3$ zur Titrirung des Jods . .	=	4,9 „

entsprechend 0,02030 g Brom.

Barometerstand	=	715 mm
Temperatur.	=	17,5° C.

Dichte = 4,59.

Achter Versuch.

Brom mit 5,1 Thln. Stickstoff.

Stickstoffvolumen.	=	22,0 ccm
Bromhaltiger Stickstoff, entbromt .	=	18,4 „
Brom.	=	3,6 „
$Na_2S_2O_3$ zur Titrirung des Jods. .	=	4,3 „

entsprechend 0,01782 g Brom.

Barometerstand	=	715 mm
Temperatur.	=	17,5° C.

Dichte = 4,422.

Neunter Versuch.

Brom mit 4,1 Thln. Stickstoff.

Stickstoffvolumen 1	=	21,9 ccm
Stickstoffvolumen 2	=	22,05 „
Mittel	=	21,97 „
Bromhaltiger Stickstoff, entbromt .	=	17,65 „
Brom.	=	4,32 „
$Na_2S_2O_3$ zur Titrirung des Jods. .	=	5,1 „

entsprechend 0,021134 g Brom.

Barometerstand	=	718 mm
Temperatur.	=	16,5° C.

Dichte = 4,33.

Zehnter Versuch.

Brom mit 4 Thln. Stickstoff.

Stickstoffvolumen.	=	22,05 ccm
Bromhaltiger Stickstoff, entbromt .	=	17,65 „
Brom.	=	4,40 „
$Na_2S_2O_3$ zur Titrirung des Jods. .	=	5,15 „

entsprechend 0,0213416 g Brom.

Barometerstand	=	718 mm
Temperatur.	=	16,5° C.

Dichte = 4,30.

Zusammenstellung der Resultate.

Dichte des Bromgases bei circa 1200° C.

Verdünnung: 4 bis 6 Thle. Stickstoff auf 1 Thl. Brom.

Dichte	4,43	Dichte	4,62
„	4,20	„	4,59
„	4,32	„	4,42
„	4,55	„	4,33
„	4,65	„	4,30

Normale Dichte: 5,52.

Die so gefundenen Zahlen haben eine beträchtliche Abnahme der Bromdichte nachgewiesen, sind aber doch von dem halben Werthe noch weit entfernt.

Bei der weiteren Fortführung der Experimente sind wir wieder zu dem Gasverdrängungsverfahren im engeren Sinne zurückgekehrt.

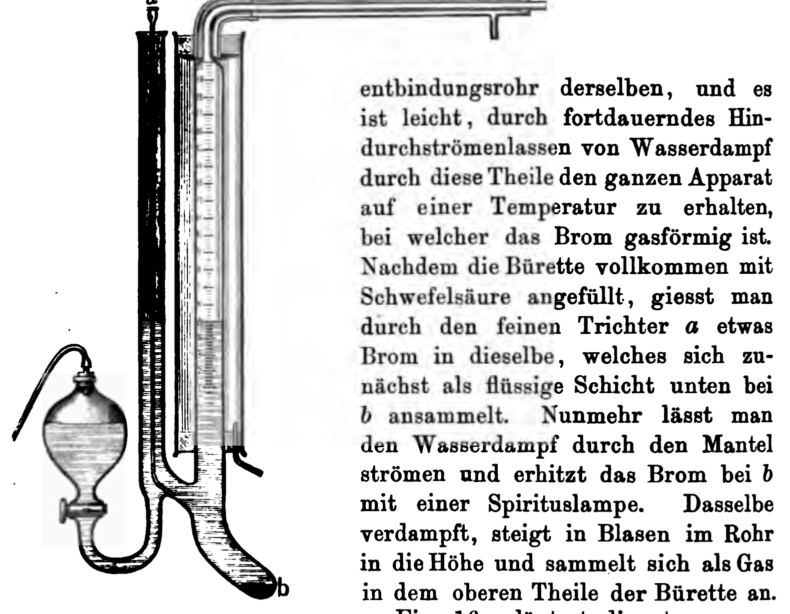
Ist unsere horizontale Röhre von ca. 100 ccm Inhalt mit Stickstoffgas gefüllt, führt man nun durch die eine der Capillaren aus einer Gasbürette ein genau gemessenes, kleines Volumen Bromgas ein und bestimmt ebenfalls in einer Gasbürette das austretende Volumen Stickstoff, so wird sich die Dichte gerade so gut bestimmen lassen, wie dieses im zweiten Capitel für den Sauerstoff bei circa 1690° geschah. Hier aber bietet sich beim Arbeiten mit Brom eine Schwierigkeit. Das Brom ist kein Gas, sondern eine Flüssigkeit, und um mit demselben wie mit einem permanenten Gase operiren zu können, ist es nothwendig, nicht nur die Gasbürette, in welcher das Brom aufbewahrt wird, sondern auch die Zuleitungsröhren, welche zu dem Versuchsrohr führen, so hoch, wenigstens auf 100° zu erhitzen, dass das Brom auf seinem ganzen Wege als ein Gas betrachtet werden kann, das sich nirgends im tropfbarflüssigen Zustande condensirt. Ist die Ausführung eines solchen Experimentes schon an und für sich nicht ganz leicht, so gestaltet sie sich im vorliegenden Falle noch dadurch besonders complicirt, dass ja bei unserem Apparate das eintretende Bromgas nicht nur capillare Zuleitungsröhren, sondern auch einen Glashahn zu passiren hat, und dass also auch dieser nothwendigerweise auf 100° erhitzt sein müsste.

Diese Schwierigkeiten haben sich indessen als nicht unüberwindlich erwiesen.

Es möge zunächst die Gasbürette erläutert werden, welche zum Aufbewahren des Bromgases diente. Dieselbe ist in Fig. 15 (a. f. S.) abgebildet.

Als Sperrflüssigkeit dient chemisch reine concentrirte Schwefelsäure. Ein Dampfmantel umgiebt sowohl die Bürette als das capillare Gas-

Fig. 15.

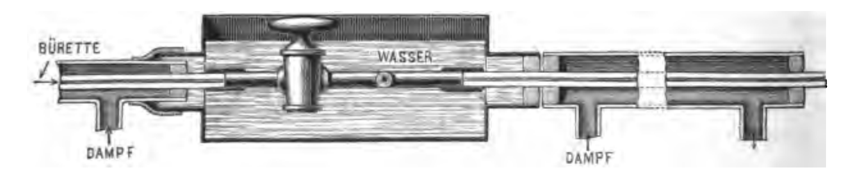


entbindungsrohr derselben, und es ist leicht, durch fortdauerndes Hindurchströmenlassen von Wasserdampf durch diese Theile den ganzen Apparat auf einer Temperatur zu erhalten, bei welcher das Brom gasförmig ist. Nachdem die Bürette vollkommen mit Schwefelsäure angefüllt, giesst man durch den feinen Trichter *a* etwas Brom in dieselbe, welches sich zunächst als flüssige Schicht unten bei *b* ansammelt. Nunmehr lässt man den Wasserdampf durch den Mantel strömen und erhitzt das Brom bei *b* mit einer Spirituslampe. Dasselbe verdampft, steigt in Blasen im Rohr in die Höhe und sammelt sich als Gas in dem oberen Theile der Bürette an.

Fig. 16 erläutert die etwas complicirte, aber sehr gut wirkende Vorrichtung, welche es ermöglicht, die ganze Zuleitungsvorrichtung von der Bürette bis an den Ofen auf 100° zu erhitzen.

Wie die Figur zeigt, sind die Zuleitungsöhren von dem mit Wasserdampf geheizten Mantel vollkommen umgeben, welcher dieselben so nahe

Fig. 16.

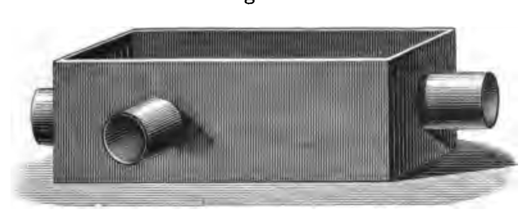


an den Ofen begleitet, bis die Temperatur schon durch die von diesem ausgehende Strahlung hoch genug ist, um das Brom gasförmig zu erhalten. Der Geissler'sche Hahn mit seinen kreuzförmigen Glascapillaren konnte indess natürlich nicht von Wasserdampf umströmt werden. Wir legten denselben daher in einen kupfernen Trog, in welchem Wasser

im Sieden erhalten wurde, dessen Spiegel so hoch stand, dass nur der Handgriff des Hahnes aus demselben herausragte. Der Trog war oben offen, man konnte daher bequem in denselben hineingreifen und die Stellung des Hahnes nach Belieben reguliren. Der Trog ist mit seitlichen Tubulaturen versehen, um die Zuleitungsröhren hindurchzulassen.

Etwas besser als durch Fig. 16 wird die Einrichtung dieses Troges durch Fig. 17 erläutert.

Fig. 17.



Wir gestehen, dass wir zunächst der Wirkung einer solchen Vorrichtung kaum zu trauen wagten. Namentlich flösste uns die Lage des Glashahnes anfangs Bedenken ein. Aber eine Anzahl von Dampfdichtebestimmungen des Broms bei 100° C., bei welchem dasselbe also annähernd die normale Dichte besitzt, zeigten uns nicht nur, dass der Apparat sehr gut arbeitete, sondern bewiesen uns durch die völlige Uebereinstimmung der Versuchsergebnisse, dass das Verfahren sich sehr wohl für unsere Zwecke eigne.

Wir lassen zunächst die Bestimmungen der Dampfdichte des Broms, die wir bei 100° ausgeführt haben, folgen. Als Versuchsrohr diente statt der Porcellanröhre ein Glasrohr mit capillaren Stielen von derselben Form und Grösse, wie die der Porcellanröhren. Der austretende Stickstoff wurde in einer, selbstverständlich ebenfalls auf 100° erhitzten Gasbürette über concentrirter Schwefelsäure aufgefangen.

Unmittelbar vor dem Einleiten gemessener Bromgasmengen in den Apparat liess man ein wenig Gas aus der Bürette durch die Gasleitungsröhren treten, um sicher alle Luft (übrigens nur sehr kleine Mengen) aus den capillaren Verbindungsröhren zu verdrängen. Beim Beginn des Versuchs war also der ganze Zwischenraum zwischen Versuchsrohr und Gasbürette nur mit Bromgas gefüllt, und traten also die ganzen für das Experiment bestimmten Brommengen wirklich in das erhitzte Versuchsrohr.

Die Versuche ergaben:

Erster Versuch.

Eingeleitetes Bromgas von 100° C.	3,1
Ausgetretener Stickstoff von 100° C.	3,1

Zweiter Versuch.

Eingeleitetes Bromgas von 100° C.	2,5
Ausgetretener Stickstoff von 100° C. . . .	2,5

Dritter Versuch.

Eingeleitetes Bromgas von 100° C.	2,3
Ausgetretener Stickstoff von 100° C.	2,35

Vierter Versuch.

Eingeleitetes Bromgas von 100° C.	2,65
Ausgetretener Stickstoff von 100° C.	2,65

Es traten also stets genau soviel Cubikcentimeter Stickstoff aus dem Apparate, als die Zahl der eingeleiteten Cubikcentimeter Bromgas betrug.

Die völlige Gleichheit der Volume von eingeführtem Bromgas und ausgetretenem Stickstoff war uns einigermaassen überraschend. Wie wir durch die Untersuchung von Hans Jahn wissen, hat das Brom bei 100° noch eine etwas grössere als die normale Dichte. Sobald sich dasselbe mit Stickgas vermengt, hätte es in normales Bromgas übergehen und demgemäss ein etwas grösseres Volumen einnehmen können. In diesem Falle hätte natürlich das austretende Stickstoffvolumen ein wenig grösser sein müssen als das Volumen des eingeführten Broms. Die Versuche zeigen indessen übereinstimmend, dass eine derartige Erscheinung nicht statt hat.

Mit der eben beschriebenen, so gut functionirenden Vorrichtung haben wir nun noch eine Versuchsreihe mit Bromgas bei hoher Temperatur ausgeführt. Wir benutzten wiederum die Porcellanröhre, welche nunmehr in ähnlicher Weise, wie es im zweiten Capitel für Sauerstoff und Stickstoff beschrieben worden ist, im Kohlenfeuer (Retortengraphit) mit Gebläse erhitzt wurde. Leider war es bei diesen Versuchen nicht möglich, die Temperatur zu bestimmen, da die Einrichtung unseres Apparates, beziehungsweise des uns zur Verfügung stehenden Ofens nicht gestattete, den ganzen, nicht capillaren Theil des Versuchsrohres vollkommen zu erhitzen, vielmehr ein kleines Stück des weiten Theiles aus dem Ofen hervorragte. Ist dies auch für die Bestimmung der Dampfdichte selbst bei dem angewandten Verfahren irrelevant, da ja nur wenige Cubikcentimeter Brom eingeleitet wurden, während das gesammte Versuchsrohr circa 100 ccm fasste, so machte es doch selbstverständlich Temperaturbestimmungen unmöglich.

Wir bemerken indess, dass die Temperatur gemässigt wurde, indem wir das Gebläse bedeutend weniger belasteten, so dass es uns möglich war, obgleich wir dasselbe Brennmaterial, wie bei den im zweiten Capitel beschriebenen Versuchen benutzten, das Porcellan völlig ungeschmolzen

zu erhalten. Die Porcellanröhre war durch eine Umgebung mit einer dicken Chamotteschicht geschützt und erwies sich nach Beendigung des Versuchs intact. Die Temperatur kann also keineswegs 1500° erheblich überschritten haben. Nach den bei dem Versuch beobachteten Glüherscheinungen dürfte sie aber wohl auch nicht tiefer als 1400° taxirt werden. Eine genauere Schätzung derselben zu geben, sind wir zur Zeit ausser Stande. Die Versuche mit Bromgas, ebenso wie bei 100° angestellt, ergaben nun folgende Resultate.

Dampfdichte des Broms bei beginnender Weissgluth.

(Circa 1400 bis 1500° ?).

Erster Versuch.

Eingeleitetes Bromgas von 100° C.	2,15
Ausgetretener Stickstoff von 100° C.	3,50

Zweiter Versuch.

Eingeleitetes Bromgas von 100° C.	1,55
Ausgetretener Stickstoff von 100° C.	2,50

Dritter Versuch.

Eingeleitetes Bromgas von 100° C.	1,65
Ausgetretener Stickstoff von 100° C.	2,70

Vierter Versuch.

Eingeleitetes Bromgas von 100° C.	1,00
Ausgetretener Stickstoff von 100° C.	1,55

Fünfter Versuch.

Eingeleitetes Bromgas von 100° C.	1,80
Ausgetretener Stickstoff von 100° C.	2,80

Sechster Versuch.

Eingeleitetes Bromgas von 100° C.	2,30
Ausgetretener Stickstoff von 100° C.	3,55

Wie der Augenschein lehrt, dissociirt sich also das Brommolekül beim Eintreten des Bromgases in das glühende, mit Stickstoff gefüllte Rohr beträchtlich, indem das Volumen des Gases — ganz abgesehen von seiner thermischen Ausdehnung — sich ungefähr um die Hälfte vergrössert.

Die aus diesen Versuchen sich ergebenden Dampfdichten sind folgende:

Beim 1. Versuch	. . . .	3,39
„ 2. „	. . . .	3,42
„ 3. „	. . . .	3,37
„ 4. „	. . . .	3,56
„ 5. „	. . . .	3,55
„ 6. „	. . . .	3,58

Die normale Dichte des Broms ist 5,52.

Es ist zu bemerken, dass bei diesen Versuchen das Brom mit einem beträchtlichen Ueberschusse von Stickstoff gemischt war. Wie gross die Verdünnung war, lässt sich indessen bei dieser Art des Arbeitens ziffermässig nicht angeben, wie dies bei den vorigen Versuchsreihen möglich war, da uns ja nicht bekannt ist, in welchem Maasse sich das Bromgas in der kurzen Dauer des Versuchs mit dem Stickstoff im Apparate vermischt.

Es war unsere Absicht, nunmehr Versuche mit Bromgas bei der Vollhitze unseres Ofens (ca. 1690°) in dem Platinapparate, welcher im zweiten Capitel beschrieben worden ist, anzustellen. Die Einrichtung desselben, dessen Capillaren ja, so weit sie nicht glühten, aus Porcellan bestanden, gestattet, in den glühenden Apparat Chlor- und Bromgas einzuführen, welches auf seinem Wege nur mit glühendem, nirgends aber mit kühlerem Platin in Berührung kommt. Wir hatten geglaubt, auf diese Weise mit den Halogenen im Platinapparate arbeiten zu können, da ja nach den vorliegenden Beobachtungen Chlor und Brom bei Glühhitze auf Platin kaum einwirken. Freilich haben schon Troost und Hautefeuille[1]), sowie Seelheim[2]) und ich[3]) gezeigt, dass bei ca. 1300° Chlor auf Platin wieder einzuwirken beginnt, indem Platinchlorid sublimirt. Aber die von mir damals angestellten Messungen hatten ergeben, dass die Einwirkung bei dieser Temperatur in so beschränktem Maasse vor sich geht, dass sie merkliche Fehler nicht veranlassen konnte. Ganz anders bei 1600 bis 1700° C. Bei dieser Temperatur wirken Chlor und Brom auf Platinröhren in so intensiver Weise ein, dass Ströme gelber Dämpfe von Platinchlorid und Platinbromid mit dem Halogen aus dem Apparat treten und in vorgelegtem Wasser condensirt werden können. Von der Anstellung von Dampfdichtebestimmungen in Platingefässen bei dieser

---

[1]) Ber. der deutschen chem. Ges. Bd. X, S. 1172.

[2]) Ebend. Bd. XII, S. 2067.

[3]) Ebend. Bd. XII, S. 2202.

Temperatur musste daher für die Halogene abgesehen werden.

Bei diesem Punkte sind unsere Versuche über das Brom vorläufig abgebrochen worden. Die Ergebnisse unserer Untersuchungen lassen sich folgendermaassen zusammenfassen:

1. Das Bromgas hat schon bei Zimmertemperatur die normale Dichte, wenn es mit einem grossen Ueberschusse von Luft verdünnt ist.

2. Bromgas hat bei 900^0 selbst bei einer Verdünnung mit dem elffachen Volumen Stickstoff die normale Dichte 5,52.

3. Das Bromgas hat bei 1200^0 bei einer Verdünnung mit etwa dem fünffachen Volumen Stickstoff eine Dichte von 4,3.

4. Durch Erhitzen auf Weissgluth gelang es, die Dichte des mit Stickstoff verdünnten Bromgases vom normalen Werthe 5,52 bis auf 3,6 herabzudrücken.

Ob die Verdünnung mit einem indifferenten Gase auch bei hoher Temperatur die Dissociation des Broms erleichtert, wie es wahrscheinlich ist, und in welchem Maasse die Dissociation von der Menge des verdünnenden Gases abhängt, darüber geben unsere Versuche keine Entscheidung.

Viertes Capitel.

Neue Untersuchungen über die Dichte des Chlors bei hohen Temperaturen[1]).

Von dem Wunsche geleitet, Untersuchungen über die Dichte des Chlors bei sehr hohen Temperaturen, die bisher nur unter Anwendung von Platinchlorür angestellt waren, mit dem auf gewöhnliche Weise dargestellten freien Chlorgas auszuführen, haben wir zunächst im Fletcherofen und unter Anwendung des Porcellanrohres ganz nach Maassgabe der im vorigen Capitel beschriebenen Versuche eine Anzahl von Bestimmungen der Dichte des Chlors sowohl mit dem reinen, wie dem mit verschiedenen Mengen Stickstoff verdünnten Gase ausgeführt.

Diese Versuche ergaben insofern negative Resultate, als wir bei 1200° sowohl mit dem reinen wie mit dem stark verdünnten Halogen stets die normale Dichte fanden. Erhebliche Dissociation tritt bei einer Temperatur ein, die wir unter Anwendung des Fletcherofens nicht erreichten. Erst bei ca. 1400° sinkt, wie wir fanden, die Dichte vom normalen Werthe 2,45 bis auf 2,0 herab.

Im Folgenden die Einzelheiten der Versuche.

Das angewandte Chlor wurde aus chromsaurem Kalium und Salzsäure entwickelt und in dem in Fig. 8 abgebildeten, in grober Weise graduirten Glasgasometer *B* aufgesammelt, in welchem es beliebig mit anderen Gasen verdünnt werden konnte. In diesem Gasometer wurde die Mischung des Halogens mit Stickstoff oder Luft vorgenommen, der Verdünnungsgrad aber nur in ungefährer Weise gemessen. Das Verhältniss der Volume von Halogen und Stickstoff ergiebt sich scharf durch Messung des übrig bleibenden Stickgases nach der Absorption des Halogens durch Jodkalium.

Alle Vorsichtsmaassregeln zur völligen Reinhaltung und Trocknung der Gase waren genau dieselben, wie sie in dem vom Brom handelnden

[1]) Ueber die älteren Versuche von V. und C. Meyer und H. Züblin vergleiche man: Ber. d. d. chem. Ges. 1879, S. 1430 u. 1721, und 1880, S. 399.

Abschnitte beschrieben worden sind. Das Chlor wurde ebenfalls in Jodkaliumlösung absorbirt und die Menge des ausgeschiedenen Jods durch Titriren mit arsenigsaurem Natron bestimmt. Von der Reinheit des Chlors überzeugte man sich durch seine völlige Löslichkeit in Jodkalium sowie durch die genaue Uebereinstimmungen seiner Dichte mit dem bekannten Werthe dieser letzteren bei niederen Temperaturen. 1 ccm der As_2O_3-Lösung enthielt 0,002472 g As_2O_3.

Dichte des Chlors bei 100⁰.

Erster Versuch.

Luftvolumen	= 87,0 ccm
Barometerstand	= 727 mm
Zimmertemperatur	= 16,5⁰ C.
Luft nach Wegnahme des Chlors	= 5,3 ccm
Chlorgas	= 81,7 „
Verbrauch an arseniger Säure	= 132,25 „

entsprechend 0,23448 g Chlor.

Dichte = **2,50**.

Zweiter Versuch.

Chlor im Gasometer mit ca. 1/5 Luft vermengt.

Luftvolumen	= 87,0 ccm
Luftvolumen nach Wegnahme des Chlors	= 69,53 „
Chlor	= 17,47 „
Verbrauch an arseniger Säure	= 28,3 „

entsprechend 0,050176 g Chlor.

Barometerstand	= 727 mm
Temperatur	= 16,5⁰ C.

Dichte = **2,50**.

Dritter Versuch.

Chlor im Gasometer mit circa dem 15fachen Volumen Luft vermengt.

Luftvolumen	= 88,0 ccm
Luftvolumen nach Wegnahme des Chlors	= 82,0 „
Chlor	= 6,0 „
Verbrauch an arseniger Säure	= 9,35 „

entsprechend 0,016578 g Chlor.

Barometerstand	= 726,2 mm
Temperatur	= 17⁰ C.

Dichte = **2,46**.

Dichte des Chlors bei ca. 900°.

Wir lassen nun zunächst die Messungen der Temperatur folgen, welche mit dem Fletcherofen ohne Gebläse erzielt wurde und welche ergeben, dass die Temperatur ca. 890° C. beträgt.

Erster Versuch.

Temperatur der Röhre	=	19°
Luftvolumen, bei dieser Temperatur feucht gemessen	=	105,6 ccm
Barometerstand	=	723 mm
Zimmertemperatur	=	19° C.

Compensationsversuche, unter den gleichen Bedingungen wie die Hauptmessung angestellt:

Luftvolumen im Compensator (kalt) .	=	0,77 ccm
Luftvolumen bei Erhitzung des Rohres im Ofen	=	27,65 „
Barometerstand	=	721,3 mm
Temperatur	=	18° C.
Compensation (in der Hitze)	=	0,63.

Temperatur = 880°.

Zweiter Versuch.

Temperatur der Röhre	=	15,5°
Volumen, feucht gemessen	=	104,5 ccm
Barometerstand	=	723,5 mm
Temperatur	=	13,5°
Compensation (in der Kälte)	=	0,7 ccm
Volumen bei Erhitzung des Rohres .	=	27,0 „
Barometerstand	=	726,3 mm
Temperatur	=	17° C.
Tension des Wasserdampfes	=	14,42 ccm
Compensation (in der Hitze)	=	0,63.

Temperatur = 890°.

1 ccm der As_2O_3-Lösung enthält:

bei Versuch 1 und 2	0,002472 g As_2O_3
bei den übrigen Versuchen . . .	0,002578 g As_2O_3.

Die Bestimmungen der Chlordichte bei dieser Temperatur ergaben:

Erster Versuch.

Das Chlor wurde unverdünnt angewendet.

Luftvolumen 1	=	27,8 ccm
Luftvolumen 2	=	27,7 „
Mittel	=	27,75 „
Luft nach Wegnahme des Chlors	=	1,7 „
Chlor	=	26,05 „
Verbrauch an arseniger Säure	=	40,85 „

entsprechend 0,07316 g Chlor.

Barometerstand	=	721,3 mm
Temperatur	=	18° C.

Dichte = 2,492.

Zweiter Versuch.

Das Chlor wurde unverdünnt angewendet.

Luftvolumen	=	27,7 ccm
Luft nach Wegnahme des Chlors	=	0,4 „
Chlor	=	27,3 „
Verbrauch an arseniger Säure	=	42,35 „

entsprechend 0,075086 g Chlor.

Barometerstand	=	717 mm
Temperatur	=	18° C.

Dichte = 2,466.

Dritter Versuch.

Das Chlor wurde unverdünnt angewendet.

Luftvolumen	=	28,2 ccm
Luft nach Wegnahme des Chlors	=	0,5 „
Chlor	=	27,7 „
Verbrauch an arseniger Säure	=	42,85 „

entsprechend 0,07927 g Chlor.

Barometerstand	=	709,5 mm
Temperatur	=	15° C.

Dichte = 2,543.

Vierter Versuch.

Das Chlor wurde unverdünnt angewendet.

Luftvolumen 1	=	28,2 ccm
Luftvolumen 2	=	28,2 „
Mittel	=	28,2 „
Luft nach Wegnahme des Chlors	=	0,5 „
Chlor	=	27,7 „
Verbrauch an arseniger Säure	=	41,5 „

entsprechend 0,07677 g Chlor.

Barometerstand	=	709,5 mm
Temperatur	=	15° C.

Dichte = 2,467.

Fünfter Versuch.

Das Chlor wurde unverdünnt angewendet.

Luftvolumen 1	=	27,6 ccm
Luftvolumen 2	=	28,0 „
Mittel	=	27,8 „
Luft nach Wegnahme des Chlors	=	1,9 „
Chlor	=	25,9 „
Verbrauch an arseniger Säure	=	37,95 „

entsprechend 0,07020 g Chlor.

Barometerstand	=	709,5 mm
Temperatur	=	15° C.

Dichte = 2,411.

Sechster Versuch.

Das Chlor wurde mit ca. 5 Thln. Stickstoff verdünnt.

Stickstoffvolumen	=	28,07 ccm
Stickstoff nach Wegnahme des Chlors	=	23,4 „
Chlor	=	4,67 „
Verbrauch an arseniger Säure	=	7,03 „

entsprechend 0,01300 g Chlor.

Barometerstand	=	715 mm
Temperatur	=	16,5° C.

Dichte = 2,432.

Siebenter Versuch.

Das Chlor wurde mit ca. 9 Thln. Stickstoff verdünnt.

Stickstoffvolumen 1	=	27,3 ccm
Stickstoffvolumen 2	=	27,72 „
Mittel	=	27,51 „

Stickstoff nach Wegnahme des Chlors	=	24,8 ccm
Chlor	=	2,71 „
Verbrauch an arseniger Säure . . .	=	4,3 „

entsprechend 0,007903 g Chlor.

Barometerstand	=	716,3 mm
Temperatur	=	15° C.

Dichte = 2,56.

Achter Versuch.

Das Chlor wurde mit ca. 8 Thln. Stickstoff verdünnt.

Stickstoffvolumen	=	27,7 ccm
Stickstoff nach Wegnahme des Chlors	=	24,9 „
Chlor	=	2,8 „
Verbrauch an arseniger Säure . . .	=	4,3 „

entsprechend 0,007903 g Chlor.

Barometerstand	=	716,3 mm
Temperatur	=	15° C.

Dichte = 2,486.

Es folgt nunmehr die Bestimmung der Temperatur des Fletcherofens bei Anwendung des Gebläses, welche zu dem Werthe von ca. 1200° C. führt:

Temperatur der Röhre	=	20,5° C.
Stickstoffvolumen, feucht gemessen .	=	108,6 ccm
Barometerstand	=	721,7 mm
Temperatur	=	21,5° C.
Compensation	=	0,66 ccm
Stickstoffvolumen bei Erhitzung im Ofen	=	22,55 „
Barometerstand	=	721,7 mm
Temperatur	=	20,5° C.
Compensation	=	0,6 ccm

Temperatur = 1190°.

Die As_2O_3-Lösung enthielt im Cubikcentimeter:

Bei Versuch 1 bis 3	0,002472 g
„ „ 4 „ 5	0,002578 „
„ „ 6 „ 7	0,002456 „

Erster Versuch.

Chlor unverdünnt.

Stickstoffvolumen 1	=	23,4 ccm
Stickstoffvolumen 2	=	23,1 „
Mittel	=	23,25 „

Stickstoff nach Wegnahme des Chlors	=	0,4 ccm
Chlor	=	22,85 „
Verbrauch an arseniger Säure . . .	=	34,65 „

entsprechend 0,061434 g Chlor.

Barometerstand	=	720,5 mm
Temperatur	=	20° C.

Dichte = 2,412.

Zweiter Versuch.

Chlor unverdünnt.

Stickstoffvolumen 1	=	22,4 ccm
Stickstoffvolumen 2	=	22,4 „
Mittel	=	22,4 „
Stickstoff nach Wegnahme des Chlors	=	0,65 „
Chlor	=	21,75 „
Verbrauch an arseniger Säure . . .	=	30,6 „

entsprechend 0,054253 g Chlor.

Barometerstand	=	710,7 mm
Temperatur	=	21° C.

Dichte = 2,420.

Dritter Versuch.

Chlor unverdünnt.

Stickstoffvolumen 1	=	20,05 ccm
Stickstoffvolumen 2	=	20,3 „
Mittel	=	20,29 „
Volumen nach Wegnahme des Chlors	=	1,35 „
Chlor	=	18,95 „
Verbrauch an arseniger Säure . . .	=	28,85 „

entsprechend 0,05115 g Chlor.

Barometerstand	=	722 mm
Temperatur	=	23° C.

Dichte = 2,453.

Vierter Versuch.

Chlor unverdünnt.

Stickstoffvolumen 1	=	21,4 ccm
Stickstoffvolumen 2	=	21,55 „
Mittel	=	21,47 „
Volumen nach Wegnahme des Chlors	=	0,4 „
Chlor	=	21,07 „
Verbrauch an arseniger Säure . . .	=	31,7 „

entsprechend 0,058645 g Chlor.

Barometerstand	=	717,5 mm
Temperatur	=	17° C.

Dichte = 2,471.

Fünfter Versuch.

Chlor unverdünnt.

Stickstoffvolumen	=	21,55 ccm
Volumen nach Wegnahme des Chlors .	=	0,3 „
Chlor	=	21,25 „
Verbrauch an arseniger Säure . . .	=	31,7 „

entsprechend 0,058645 g Chlor.

Barometerstand	=	717,5 mm
Temperatur	=	17° C.

Dichte = 2,445.

Sechster Versuch.

Das Chlor war mit circa 4,5 Thln. Stickstoff verdünnt.

Stickstoffvolumen 1	=	22,96 ccm
Stickstoffvolumen 2	=	22,67 „
Mittel	=	22,81 „
Stickstoff nach Wegnahme des Chlors .	=	18,51 „
Chlor	=	4,30 „
Verbrauch an arseniger Säure . . .	=	6,9 „

entsprechend 0,012156 g Chlor.

Barometerstand	=	716 mm
Temperatur	=	15,5° C.

Dichte = 2,49.

Siebenter Versuch.

Das Chlor war mit circa 4,5 Thln. Stickstoff verdünnt.

Stickstoffvolumen 1	=	22,67 ccm
Stickstoffvolumen 2	=	22,80 „
Mittel	=	22,73 „
Stickstoff nach Wegnahme des Chlors .	=	18,42 „
Chlor	=	4,31 „
Verbrauch an arseniger Säure . . .	=	6,85 „

entsprechend 0,012068 g Chlor.

Barometerstand	=	716 mm
Temperatur	=	15,5° C.

Dichte = 2,47.

Zusammenstellung der Resultate.

Dichte des Chlorgases.

Verdünnung:			
1 Theil Luft auf 16 Theile Chlor . . .	Dichte	2,50	
1 „ „ „ 5 „ „	„	2,510	100⁰
15 Theile „ „ 1 Theil „ . . .	„	2,46	
Chlor unverdünnt	„	2,49	
„ „	„	2,466	
„ „	„	2,54	
„ „	„	2,467	900⁰
„ „	„	2,41	
5 Theile Stickstoff auf 1 Theil Chlor . .	„	2,43	
9 „ „ „ 1 „ „ . .	„	2,56	
8 „ „ „ 1 „ „ . .	„	2,486	
Chlor unverdünnt	„	2,41	
„ „	„	2,42	
„ „	„	2,45	
„ „	„	2,47	1200⁰
„ „	„	2,445	
4,5 Theile Stickstoff auf 1 Theil Chlor . .	„	2,49	
4,5 „ „ „ 1 „ „ . .	„	2,47	

Normale Dichte des Chlors: 2,45.

Dichte bei 100⁰ nach E. *Ludwig*[1]: 2,4685.

Weitere Versuche mit freiem Chlorgas nach dem bisher beschriebenen Verfahren sind vorläufig noch nicht durchgeführt worden. Wir haben solche im Platinapparat bei circa 1690⁰ angestellt, alsbald aber, gerade wie beim Brom, aufgeben müssen, weil wir fanden, dass sich bei dieser Temperatur Massen von Platinchlorid verflüchtigten. Hierüber wird in einem Anhang zu diesem Capitel ausführlicher berichtet werden.

Um nun mit dem *frei angewandten* Chlor noch bei höheren Temperaturen arbeiten zu können, wird es neuer Versuchseinrichtungen bedürfen, welche uns vor der Hand noch nicht zur Verfügung stehen (vergl. Capitel 6). Wir müssen uns daher für heute begnügen, einige weitere, mit grösster Sorgfalt angestellte Versuche mitzutheilen, welche nach dem, von *Carl Meyer* und mir beschriebenen, *Luftverdrängungsverfahren* unter Anwendung von *Platinchlorür* ausgeführt wurden, und welche die Dissociation des Chlorgases bei beginnender Weissgluth in unzweideutiger Weise feststellen.

Versuche mit Chlor bei circa 1400⁰ C.

Da ein Theil der im Jahre 1879 von *Carl Meyer* und mir beschriebenen Versuche über die Dampfdichte des Chlors aus Platin-

[1]) Ber. der deutschen chem. Ges. Bd. I, S. 232.

chlorür sich später als fehlerhaft erwiesen hat, insofern bei den höheren Temperaturen die Volume zu gross gefunden worden sind — man vergleiche meine Berichtigung in den Berichten der deutschen chemischen Gesellschaft, Jahrgang 1880, S. 1721 —, so mussten wir selbstverständlich beim erneuten Arbeiten mit Platinchlorür auf die Ausschliessung aller Fehlerquellen ganz besonderen Werth legen.

Das benutzte Platinchlorür wurde unmittelbar vor dem Versuche andauernd bei 230° getrocknet und analysirt. Dasselbe enthielt 73,83 Proc. Platin (berechnet 73,26 Proc.) und 26,0 Proc. Chlor (berechnet 26,74 Proc.). Wie man sieht, beträgt die Summe seiner Bestandtheile 99,8 Proc. und enthielt dasselbe ein wenig zu viel Platin, sowie dem entsprechend zu wenig Chlor. Es war also durch das andauernde scharfe Trocknen der Substanz eine sehr kleine Menge von Chlor ausgetrieben worden, was natürlich für die Ausführung des Versuchs gleichgültig war, da eben der Chlorgehalt direct experimentell bestimmt wurde. Bei der Rechnung wurde der Chlorgehalt von 26,0 Proc. anstatt des theoretischen von 26,74 in Anwendung gebracht.

Bekanntlich haben Nilson und Pettersson gegen die Anwendung des Platinchlorürs den Einwand erhoben, dass dasselbe Luft zurückhalte. Derselbe trifft für das von uns benutzte bei 230° C. getrocknete Präparat nicht zu. Als wir nämlich abgewogene Mengen desselben in einem Strome reiner Kohlensäure ausglühten und die Gase über Kalilauge aufsammelten, wobei alle etwa occludirte Luft gefunden werden musste, erhielten wir für jedes Decigramm Platinchlorür nur 0,2 ccm von durch Kali nicht absorbirbarem Gase, ein Quantum, welches für unsere Dampfdichtebestimmung gänzlich irrelevant ist. Für diese letztere wurde das Platinchlorür jedesmal aus dem direct auf 230° C. erhitzten Trockenschrank genommen und in Eimerchen, die in sorgfältig verschlossenen Gefässen standen, abgewogen. Dieses Eimerchen für die Aufnahme des Platinchlorürs bestand bei Versuch I aus Platin, bei Versuch II aus Glas, und wurde ebenfalls durch Erhitzen unmittelbar vor dem Versuche scharf getrocknet.

Unter diesen Umständen glauben wir die Versuche als durchaus einwurfsfrei bezeichnen zu dürfen.

Zunächst wurde mit dem Platinchlorür eine Bestimmung der Dichte des Chlors bei mässiger Glühhitze ausgeführt, welche einen normalen Werth ergab und demgemäss die Brauchbarkeit des Präparates neu bestätigte.

Wir lassen die Daten dieser Bestimmung zunächst folgen:

Angewandte Substanz (Platinchlorür)	=	0,0874 g
Temperatur	=	23,2° C.
Stickstoffvolumen	=	8,5 ccm
Barometerstand	=	719,5 mm

Diese Bestimmung war genau nach den Vorschriften des Gasverdrängungsverfahrens unter Anwendung der Lothar Meyer'schen Fallvorrichtung in der von Carl Meyer und mir 1879 beschriebenen Porcellanbirne ausgeführt.

Sie ergab:

Dichte des Chlors	
berechnet	gefunden
2,45	2,48

Nachdem hierdurch Apparat und Material controlirt und als brauchbar erkannt worden waren, führten wir nunmehr mit den gleichen Hülfsmitteln bei der höchsten Temperatur unseres Perrot'schen Ofens (circa 1400° C.; man vergleiche meine früheren, in den Berichten der deutschen chemischen Gesellschaft veröffentlichten Abhandlungen) Bestimmungen der Chlordichte aus.

Dieselben ergaben:

I.	Substanz (Platinchlorür) . . .	=	0,0882 g
	Barometerstand	=	722 mm
	Temperatur	=	25° C.
	Stickstoffvolumen	=	10,4 ccm
II.	Substanz (Platinchlorür) . . .	=	0,0900 g
	Barometerstand	=	719,7 mm
	Temperatur	=	25° C.
	Stickstoffvolumen	=	10,7 ccm

Chlordichte gefunden:

I. = 2,02,
II. = 2,02.

Die normale Dichte des Chlors ist 2,45.

Hiermit haben unsere Untersuchungen über die Dichte des Chlors ihren vorläufigen Abschluss gefunden.

Dieselben ergaben, dass Chlorgas bis zur Temperatur von 1200°, gleichviel ob verdünnt oder unverdünnt angewandt, die normale Dichte von 2,45 zeigt, dass aber bei circa 1400° das mit Stickstoff verdünnte Chlor seine Dichte auf 2,02 verringert.

Bei der Wiederaufnahme der Versuche wird zunächst mit unverdünntem Chlorgas bei der gleichen Temperatur zu arbeiten und alsdann zu noch höheren Temperaturen überzugehen sein.

Anhang.

Ueber das Verhalten des Chlors zu Platin und Iridium bei circa 1690° C.

Schon im Abschnitt über das Brom ist hervorgehoben worden, dass die Halogene, welche bei niederer Temperatur auf Platin lebhaft einwirken, von circa 300° C. bis zur Gelbglühhitze dasselbe intact lassen, bei 1300° C. aber, wie zuerst Troost und Hautefeuille nachgewiesen haben, von Neuem das Metall anzugreifen beginnen.

Unsere Versuche zeigen, dass die Einwirkung, welche nach meinen 1880 veröffentlichten Versuchen bei 1300° C. eine minime ist, bei 1600 bis 1700° C. zu einer äusserst heftigen wird. Diese Erscheinung ist auffallend, aber durchaus nicht unerklärlich. Offenbar geht die Angreifbarkeit des Platins durch die Halogene Hand in Hand mit der fortschreitenden Dissociation der Moleküle dieser letzteren. Bei circa 500° C. zerfällt das Chlorplatin vollständig in Metall und Moleküle der Formel Cl_2, welche letzteren als solche beharren und auf das Platin nicht einzuwirken vermögen.

Ganz anders ist die Sachlage bei Weissgluth. Hier ist das Chlor zum Theil in Form von Molekülen der Formel Cl vorhanden, welche begreiflicherweise viel leichter auf das Metall einwirken werden als solche von der Formel Cl_2. So wird es denn verständlich, dass von 1300° C. ab mit weiter gesteigerter Temperatur auch die Angreifbarkeit des Platins durch Halogene rasch zunimmt.

Schon Troost und Hautefeuille haben gezeigt, dass aus Platin und Chlor bei Gelbglühhitze stets nur $PtCl_4$, niemals aber $PtCl_2$ gebildet wird. Auch wir können das bestätigen und hinzufügen, dass für die Bromverbindung das Gleiche gilt. Bei diesen Temperaturen und in Anwesenheit von überschüssigem Halogen verflüchtigen sich $PtCl_4$ und $PtBr_4$ in grosser Menge und können leicht sublimirt werden. Dieser für den Fortgang unserer Arbeiten so störende Umstand kann vielleicht dermaleinst, wenn die Dichten der Halogene bei 1600 bis 1700° C. genau bekannt sein sollten, zu einer Dampfdichtebestimmung des Platinchlorids und Platinbromids benutzt werden. Wie ich es schon im Jahre 1880 für die Temperatur von circa 1300° C. gethan habe, so haben wir auch jetzt für die uns zur Verfügung stehende höchste Temperatur (circa 1690° C.) Messungen über den Grad der Einwirkung von Chlor auf das Platin ausgeführt.

Nachdem das Versuchsrohr (der vielfach erwähnte Platinapparat) einige Stunden im weissglühenden Zustande mit Chlor behandelt worden

war, wurde ein Gemisch von Stickstoff und Chlor, das 48 Stunden vorher bereitet worden war, durch denselben geleitet und das Verhältniss von Chlor und Stickstoff vor dem Eintreten des Gemisches in den Apparat, und nach dem Hindurchstreichen durch die glühende Platinröhre bestimmt.

A. Bestimmung des Verhältnisses von Chlor und Stickstoff vor dem Eintreten in den Apparat.

Dieselbe wurde in der Weise ausgeführt, dass das in üblicher Weise gereinigte und getrocknete Gasgemisch mittelst Jodkalium von Chlor befreit, der übrig bleibende Stickstoff gemessen und die Menge des ausgeschiedenen Jods durch Titriren bestimmt wurde. (1 ccm der Lösung enthielt 0,00774 g $Na_2S_2O_3$).

Erster Versuch.

Restirendes Stickstoffvolumen von einem beliebigen, nicht gemessenen Volumem des Gasgemisches	= 11,2 ccm
Natriumhyposulfidlösung.	= 5,2 „

= **0,00888** g Chlor.

Zweiter Versuch.

Restirendes Stickstoffvolumen von einem beliebigen, nicht gemessenen Volumen des Gasgemisches	= 11,9 ccm
Verbrauchte Hyposulfidlösung	= 5,33 „

= **0,0091** g Chlor.

Diese beiden gut übereinstimmenden Versuche ergeben, dass in dem angewandten Gasgemisch auf 100 ccm Stickstoff 0,0778 g Chlor vorhanden waren.

B. Bestimmung des Verhältnisses von Chlor und Stickstoff nach dem Durchleiten durch den weissglühenden Platinapparat.

Erster Versuch.

Restirendes Stickstoffvolumen von einem beliebigen, nicht gemessenen Volumen des Gasgemisches	= 18,8 ccm
Natriumhyposulfid	= 7,3 „

= **0,01270** g Chlor.

Zweiter Versuch.

Restirendes Stickstoffvolumen von einem beliebigen, nicht gemessenen Volumen des Gasgemisches	= 18,35 ccm
Natriumhyposulfid	= 7,05 „

= **0,01226** g Chlor,

das heisst, auf 100 ccm Stickstoff kommen nur noch 0,0674 g Chlor.

Es hatte somit der Chlorgehalt des angewandten Gasgemisches um 13,4 Proc. abgenommen.

Bei den Versuchen war dafür gesorgt, dass die aus dem Apparat reichlich auftretenden Platinchloriddämpfe sich condensirten, ehe das Gas in Jodkaliumlösung eintrat.

Nachdem wir gefunden hatten, dass in Folge der Angreifbarkeit des Platins dieses Metall als Gefässmaterial für die Fortsetzung unserer Versuche keine Anwendung finden könne, haben wir einen Augenblick daran gedacht, ob es nicht möglich sei, dasselbe durch Iridium, das ja bei niederen Temperaturen dem Chlor besser widersteht als Platin, zu ersetzen.

Wenn auch zunächst keine Rede davon sein konnte, ein Gefäss aus Iridium herzustellen, so wäre es doch vielleicht möglich gewesen, unseren Platinapparat auf galvanischem Wege innerlich mit einer Schicht von Iridium zu überziehen. Wir haben daher zunächst den Versuch gemacht, wie sich bei Weissglühhitze das Iridium gegen Chlorgas verhalte.

Es hat sich dabei gezeigt, dass dasselbe sehr bedeutend angegriffen wird und daher für unseren Zweck unbrauchbar ist.

Der Versuch wurde in folgender Weise angestellt: 0,4917 g Iridium wurden in einen Porcellanrohr im Chlorstrome längere Zeit auf Weissgluth erhitzt. Als das Iridium nach einigen Minuten aus dem Rohr genommen wurde, zeigte dasselbe noch ein Gewicht von 0,4686 g. Es waren also 0,0231 g Metall — jedenfalls in Form von $IrCl_4$ — verdampft.

Fünftes Capitel.

Ueber das Verhalten einiger Gase bei sehr hoher Temperatur.

Obwohl unsere Experimente mit Chlor und Brom aus den mehrfach erwähnten Gründen vorläufig unterbrochen werden mussten, so haben wir doch die uns einmal zur Verfügung stehenden Apparate und Methoden dazu benutzt, um über das bisher noch wenig erforschte Verhalten verschiedener Gase bei hoher Temperatur Aufschluss zu erlangen. Die Versuche wurden ausschliesslich bei circa 1200° C. (Fletcher-Ofen mit Gebläse) und circa 1690° C. (Ofen mit Retortengraphitheizung und Gebläsebetrieb) angestellt.

I. Kohlenoxyd.

Wir haben zunächst einige Bestimmungen der Dichte des Kohlenoxyds bei 1200° C. ausgeführt in der Weise, dass wir das mit capillaren Stielen versehene Porcellanrohr auf die genannte Temperatur erhitzten, einmal mit Stickstoff, dann mit Kohlenoxyd füllten und die Menge beider Gase in der wiederholt beschriebenen Weise über Natronlauge aufsammelten. Das angewandte Kohlenoxyd ward aus gelbem Blutlaugensalz und H_2SO_4 entwickelt, mit Natronlauge gewaschen und im Gasometer gesammelt. Es wurde bei der Untersuchung als rein erkannt. Beim Gebrauch wurde es erst durch ein langes Rohr mit Natronkalk geleitet und dann mit Schwefelsäure getrocknet.

Erster Versuch.

Stickstoffvolumen 1	= 23,3	ccm
Stickstoffvolumen 2	= 23,2	"
Mittel	= 23,25	"
Kohlenoxydvolumen	= 23,4	"

Dichte = 0,9738.

Zweiter Versuch.

Stickstoffvolumen 1	= 23,2 ccm
Stickstoffvolumen 2	= 22,9 „
Mittel	= 23,05 „
Kohlenoxydvolumen	= 22,90 „

Dichte = 0,9611.

Dritter Versuch.

Stickstoffvolumen	= 22,9 ccm
Kohlenoxydvolumen	= 22,7 „

Dichte = 0,959.

Das Kohlenoxyd zeigt also bei circa 1200° C. normale Dichte (0,9695).

Um die Dichte des Kohlenoxyds bei 1690° C. zu bestimmen, benutzten wir wiederum das ältere Gasverdrängungsverfahren nebst der Crafts'-schen Modification, indem wir in den erhitzten, mit Stickstoff gefüllten Apparat wenige Cubikcentimeter Kohlenoxyd eintreten liessen und die verdrängte Menge Stickstoff bestimmten.

Die Resultate waren:

Erster Versuch.

Eingeleitetes Kohlenoxyd	2,25 ccm
Ausgetretener Stickstoff	1,50 „
Scheinbare Dampfdichte	1,458 „

Zweiter Versuch.

Eingeleitetes Kohlenoxyd	2,40 ccm
Ausgetretener Stickstoff	1,60 „
Scheinbare Dampfdichte	1,438 „

Dritter Versuch.

Eingeleitetes Kohlenoxyd	2,30 ccm
Ausgetretener Stickstoff	1,55 „
Scheinbare Dampfdichte	1,435 „

Der Versuch ergab also das unerwartete Resultat einer sehr bedeutend vergrösserten Dampfdichte. Die qualitative Untersuchung des Röhreninhalts wurde in der Art vorgenommen, dass ein sehr langsamer Strom Kohlenoxydgas, welches vor dem Eintreten in den Apparat Barytwasser nicht trübte, durch denselben geleitet wurde. Das austretende Gas erzeugte in Barytwasser einen starken Niederschlag, enthielt indessen noch beträchtliche Mengen durch Kupferchlorür absorbirbares

Kohlenoxyd. Im Rohr hatte sich etwas Kohle abgesetzt, welche dadurch nachgewiesen wurde, dass man, nach längerem Hindurchleiten von Stickgas, nun Sauerstoff durch den Apparat strömen liess. Derselbe gab dann eine beträchtliche Reaction auf Kohlensäure.

Die scheinbare Vergrösserung der Dichte wird daher theilweise durch eine Zersetzung im Sinne der folgenden Gleichung

$$2\,CO = C + CO_2$$

erklärt, zum Theil aber dürfte sie ihre Ursache in der Fähigkeit des Kohlenoxyds, bei Weissgluth durch Platinwände zu diffundiren, haben. Uebrigens erinnern die beim Kohlenoxyd beobachteten Erscheinungen durchaus an solche, welche wir bei analogen Versuchen mit Wasserstoffgas beobachteten, und bei welchen sich das Phänomen in bekannter Weise durch die Diffusionsfähigkeit dieses Gases erklärt.

II. Kohlensäure.

Die in den folgenden Versuchen verwandte Kohlensäure war in dem zuvor beschriebenen und abgebildeten Apparate (Fig. 7) entwickelt, in üblicher Weise gewaschen und schliesslich über Phosphorsäure-Anhydrid getrocknet worden. Sie war so rein und enthielt so wenig Luft, als es uns bei äusserster Sorgfalt erreichbar war; bei mehrere Minuten lang fortgesetztem Einleiten derselben in Natronlauge blieb kein sichtbarer Rückstand und es bedurfte, um einige bemerkbare Luftperlen zu erhalten, schon eines andauernden Hindurchleitens. Strömte sie indess durch den weissglühenden Platinapparat, so blieb ein zwar immer noch sehr kleiner, aber doch unzweifelhaft erheblicherer Rückstand, der sich in Natronlauge nicht löste. Wir liessen daher das Gas zunächst sehr andauernd durch den Apparat strömen, bis wir ein messbares Quantum (4,2 ccm) des unlöslichen Gases erhalten hatten. Bei der Analyse erwies sich dies als ein Gemenge von wenig Sauerstoff mit ziemlich viel Kohlenoxyd und Stickstoff. Die Bildung des Kohlenoxyds beweist unzweideutig, dass in unserem Apparate die wohlbekannte Dissociation der Kohlensäure stattgefunden hatte.

Wenn trotzdem viel weniger Sauerstoff als Kohlenoxyd gefunden wurde, so hat dies wohl seine Ursache in der mehrfach erwähnten Absorption des Sauerstoffs durch das Platin. Auffallend erscheint, dass die Menge Stickstoff im Verhältniss zu der des Kohlenoxyds beträchtlich war. Allein dieses ist vollkommen erklärlich, da ja Kohlenoxyd durch die glühenden Platinwände diffundirt, was der Stickstoff nicht vermag. Es musste daher im Verlaufe des Versuchs ein Theil des Kohlenoxyds verloren gehen, während die gesammte Menge Stickstoff, welche aus den der Kohlensäure beigemengten Luftspuren stammte, ohne Verlust aufgesammelt wurde.

Die Bestimmung der Dichte der Kohlensäure bei circa 1690° C.

wurde nach den beiden von uns benutzten Verdrängungsmethoden ausgeführt, einmal so, dass der Apparat successive mit Stickstoff, Kohlensäure und wieder mit Stickstoff gefüllt wurde, das Stickstoffvolumen über Alkali gesammelt und gemessen, und die Kohlensäure ihrerseits, mittelst Stickstoff verdrängt, im Kaliapparat aufgesammelt und gewogen wurde.

Die zweite Versuchsreihe wurde nach der älteren Form des Verdrängungsverfahrens ausgeführt, d. h. durch Ermittelung derjenigen Stickstoffmenge, welche durch ein kleines Volumen Kohlensäure, das in den glühenden, mit Stickstoff erfüllten Apparat eingeleitet wurde, verdrängt ward.

Erster Versuch.

Stickstoffvolumen 1	=	14,15 ccm
Stickstoffvolumen 2	=	14,20 „
Mittel	=	14,2 „
Gewichtszunahme des Kaliapparates .	=	0,0235 g

Diese Zahl war, wegen der sehr kleinen Gewichtsmenge, in der Art gefunden worden, dass man den Apparat zweimal hinter einander mit Kohlensäure füllte, den Inhalt jedesmal mittelst Stickstoff in den Kaliapparat drängte, durch Wägung dieses letzteren aber nur die gesammte Gewichtszunahme (0,0470 g) bestimmte und diese halbirte.

Barometerstand	=	726 mm
Temperatur	=	17° C.

Zweiter Versuch.

Stickstoffvolumen 1	=	14,25 ccm
Stickstoffvolumen 2	=	14,45 „
Mittel	=	14,35 „
Gewicht der Kohlensäure (zweimalige Füllung)	=	0,0472 g
Halbirt	=	0,0236 „
Barometerstand	=	726 mm
Temperatur	=	17° C.

Diese Zahlen führen zu folgenden Werthen:

Dichte der Kohlensäure:

Erster Versuch: 1,45,
Zweiter Versuch: 1,44.

Es mögen nun die Daten der zweiten Versuchsreihe folgen.

In das mit Stickstoff gefüllte und auf circa 1690° C. erhitzte Platinrohr wurden kleine Mengen Kohlensäure eingeleitet, die gemessen waren, und der austretende Stickstoff wiederum gemessen.

Erster Versuch.

Eingeleitete Kohlensäure	2,25	ccm
Ausgetretener Stickstoff	2,30	„
Gefundene Dichte	1,487	„

Zweiter Versuch.

Eingeleitete Kohlensäure	2,25	ccm
Ausgetretener Stickstoff	2,30	„
Gefundene Dichte	1,487	„

Dritter Versuch.

Eingeleitete Kohlensäure	3,85	ccm
Ausgetretener Stickstoff	3,98	„
Gefundene Dichte	1,477	„

Diese drei Bestimmungen zeigen, dass die Kohlensäure noch bei gegen 1700° C. fast genau die normale Dichte hat. Die durch die Bildung des Kohlenoxyds angezeigte Dissociation ist eine spurenweise.

Sehr bemerkenswerth aber ist, dass nach den Beobachtungen von St. Claire-Deville, welche Heinrich Züblin und ich durchaus bestätigt gefunden haben, Kohlensäure schon bei 1300° C. in bemerklichem Maasse dissociirt wird, wenn sie durch ein Porcellanrohr geleitet wird, das mit Porcellanscherben gefüllt ist. Es stimmt dies überein mit der höchst überraschenden, ganz kürzlich von Menschutkin und Konowalow[1]) entdeckten Thatsache, dass dissociirbare Dämpfe bei Gegenwart von Asbest oder rauhen Glasflächen in viel bedeutenderem Maasse gespalten werden als bei Abwesenheit solcher Körper.

III. Stickoxydul.

1. Dampfdichte des Stickoxyduls bei 900° C.

(Porcellanrohr mit capillaren Stielen, Fletcherofen ohne Gebläse.)

Erster Versuch.

Eingeleitetes Stickoxydul	1,90	ccm
Ausgetretener Stickstoff	2,70	„
Gefundene Dichte	1,072	„

---

[1]) Ber. der deutschen chem. Ges. Bd. XVII, S. 1361.

Zweiter Versuch.

Eingeleitetes Stickoxydul	2,20 ccm
Ausgetretener Stickstoff	3,15 „
Gefundene Dichte	1,064 „

Dritter Versuch.

Eingeleitetes Stickoxydul	2,10 ccm
Ausgetretener Stickstoff	3,00 „
Gefundene Dichte	1,066 „

Vierter Versuch.

Eingeleitetes Stickoxydul	3,85 ccm
Ausgetretener Stickstoff	5,60 „
Gefundene Dichte	1,047 „

Die normale Dichte des Stickoxyduls ist 1,524.

Da die erhaltenen Zahlen nahe an den Werth 1,015 kommen, welcher sich für das Gemenge berechnet, das nach der Gleichung

$$2\,N_2O = 2\,N_2 + O_2$$

entsteht, so folgt, dass das Stickoxydul schon bei 900° C. nahezu vollständig in seine beiden Componenten Stickstoff und Sauerstoff gespalten wird.

2. Dichte des Stickoxyduls im Platinapparat bei circa 1690° C. bestimmt.

Erster Versuch.

Eingeleitetes Stickoxydul	2,65 ccm
Ausgetretener Stickstoff	3,80 „
Gefundene Dichte	1,062 „

Zweiter Versuch.

Eingeleitetes Stickoxydul	1,55 ccm
Ausgetretener Stickstoff	2,20 „
Gefundene Dichte	1,073 „

Dritter Versuch.

Eingeleitetes Stickoxydul	1,70 ccm
Ausgetretener Stickstoff	2,40 „
Gefundene Dichte	1,079 „

Vierter Versuch.

Eingeleitetes Stickoxydul	3,75 ccm
Ausgetretener Stickstoff	8,35 „
Gefundene Dichte	1,059 „

Dass die Zahlen für die Dichte auch hier etwas zu gross ausfallen, kann leicht von einer geringen Absorption von Sauerstoff durch Platin herrühren. Auffallend ist immerhin, dass die bei 900° im Porcellanrohr und bei gegen 1700° im Platinrohr gefundenen Werthe fast genau gleich ausfallen und gegenüber dem berechneten Werthe 1,015 das gleiche, geringe Plus zeigen.

IV. Stickoxyd.

Da Stickoxyd bei vollständiger Dissociation im Sinne der Gleichung

$$2\,NO = N_2 + O_2$$

keine Volumenänderung zeigt, so konnte seine Dissociation natürlich nicht durch Dichtebestimmung ermittelt werden. Es musste das dissociirte Gas gesammelt und die Menge des freien Sauerstoffs in demselben bestimmt werden.

1. Stickoxyd bei 900° C.

Durch ein auf 900° erhitztes Porcellanrohr wurde reines Stickoxyd geleitet und das austretende Gas im Absorptionsrohr untersucht. Von 15,75 ccm wurden durch Pyrogallussäure nur 0,85 ccm absorbirt (eine solche Menge giebt auch nicht erhitztes Stickoxyd bei gleicher Dauer der Einwirkung an das Absorptionsmittel ab). Durch sein Verhalten an der Luft und zu brennenden Körpern erwies das Gas sich als unverändertes Stickoxyd.

2. Stickoxyd bei circa 1200° C.

(Porcellanrohr, Fletcherofen mit Gebläse.)

Das Ergebniss des Versuchs war genau dasselbe wie bei 900° C. Das Stickoxyd blieb vollständig unverändert.

3. Stickoxyd bei circa 1690° C. im Platinapparat.

Das austretende Gas ergab bei der Analyse: 17,25 ccm verloren nach Absorption mit alkalischer Pyrogallussäurelösung 8 ccm; 14,85 ccm Gas verloren bei gleicher Behandlung 6,85 ccm.

Das Gas enthielt also nahezu die Hälfte Sauerstoff. Das geringe Deficit ist erklärlich in Rücksicht auf die Absorption durch die Platinwände.

Es bleibt noch hinzuzufügen, dass das austretende Stickoxyd in der Luft keine salpetrige Dämpfe mehr bildete und sich in jeder Hinsicht wie ein Gemenge von Stickstoff und Sauerstoff verhielt.

Stickoxyd zerfällt also bei ca. 1690° C. vollständig in Sauerstoff und Stickstoff, während es noch bei 1200° unverändert bleibt.

V. Salzsäure.

Durch die Untersuchungen von Crafts und F. Meier ist nachgewiesen, dass Salzsäure noch bei 1500° C. keine merkbare Dissociation erleidet, indem sie von Wasser ohne Rückstand absorbirt wird.

Diese Versuche, in Porcellanapparaten angestellt, lassen immerhin noch die Möglichkeit einer sehr geringen Dissociation zu, welche sich der Beobachtung entziehen könnte, da das austretende Gasgemisch, so bald es in etwas kühlere Theile des Apparates gelangt, sich sogleich wieder zu Salzsäure vereinigen konnte. Auf diese Möglichkeit muss wenigstens hingewiesen werden, da ja bekanntlich St. Claire-Deville durch seine bekannten Versuche mit der heiss-kalten Röhre die spurenweise Dissociation von Salzsäure bei 1300° C. nachgewiesen hat.

Unsere Versuche, bei der höchsten Temperatur und im Platinapparate angestellt, ergaben eine sehr bedeutende Dissociation, welche sich freilich, wegen der Gleichheit der Volume unzersetzter und dissociirter Salzsäure, nicht direct messen liess, die sich aber doch unzweideutig der Beobachtung darbot, da ein Theil des gebildeten Wasserstoffs alsbald durch die Platinwände diffundirte und in Folge dessen das erhitzte Gas sein Volumen beträchtlich verkleinerte.

Die Versuche ergaben selbstverständlich keinerlei Uebereinstimmung in den Zahlenwerthen.

Erster Versuch.

Eingeleitete Salzsäure	2,5 ccm
Ausgetretener Stickstoff	1,55 „

Zweiter Versuch.

Eingeleitete Salzsäure	2,45 ccm
Ausgetretener Stickstoff	1,80 „

Dritter Versuch.

Eingeleitete Salzsäure	3,30 ccm
Ausgetretener Stickstoff	2,65 „

In einem vierten Versuche ist es uns gelungen, indem wir das im ersten Moment ausgetretene Stickstoffvolumen maassen und das bald darauf eintretende Zurücksteigen des Stickstoffs aus der Gasbürette in den Apparat successive beobachteten, eine ungefähre Vorstellung von der Geschwindigkeit des Fortschreitens der Dissociation und der Diffusion des Wasserstoffs durch das Platin bei diesen Experimenten zu gewinnen.

Eingeleitete Salzsäure	. . . .	2,85 ccm
Volumen des ausgetretenen Stickstoffs	1. Beobachtung . .	2,9 „
	2. „ . .	2,5 „
	3. „ . .	1,9 „

Somit war die Anwesenheit von Wasserstoff durch Beobachtung der Diffusionserscheinung unzweideutig erkannt, und es erübrigte noch, die Anwesenheit von freiem Chlor nachzuweisen. In der That wurde beim Hindurchleiten des erhitzten und von Platinchloridstaub durch Condensation befreiten Gases durch Jodkaliumlösung eine bedeutende Jodausscheidung beobachtet.

Es folgt also, dass die Salzsäure gegen 1700° C. in sehr beträchtlichem Maasse in ihre beiden Componenten gespalten wird.

VI. Wasserdampf und Schwefelwasserstoff bei hoher Temperatur.

Hier möge noch ein Versuch Erwähnung finden, welcher zeigt, dass Wasserdampf, der bekanntlich bei hoher Glühhitze in Wasserstoff und Sauerstoff zerlegt wird, schon bei circa 1200° C. zwar eine sehr geringe, aber doch deutlich nachweisbare Spaltung erleidet.

Ein Platinrohr wurde von einem weiteren Porcellanrohre umgeben, durch den ringförmigen Zwischenraum Stickstoff geleitet und nun durch das Platinrohr, während das Ganze im Fletcherofen erhitzt wurde, ein lebhafter Strom Wasserdampf geleitet. Nachdem alle Luft aus dem Apparate verdrängt war, wurde das austretende Gas über Wasser aufgesammelt. Nach andauerndem Hindurchleiten konnten einige Cubikcentimeter eines Gases gewonnen werden, welches, entzündet, mit Detonation verbrannte.

Schwefelwasserstoff,

in den weissglühenden Apparat geleitet, wird vollkommen zersetzt. Das austretende Gas hat seinen charakteristischen Geruch verloren und stösst dicke weisse Nebel aus.

Aus allen diesen Versuchen lässt sich schliessen, dass bei der Temperatur von circa 1690° C. kaum irgend ein zusammengesetztes Gas ganz unverändert bleibt, während die meisten eine totale oder doch sehr bedeutende Spaltung erfahren. Einzig die Kohlensäure erweist sich als so beständig, dass sie unter diesen Umständen nur eine spurenweise und für gewöhnliche Messungen zu vernachlässigende Dissociation erleidet.

Sechstes Capitel.

Schlussbemerkungen.

Es möge schliesslich gestattet sein, einen Rückblick auf die in den vorstehenden Untersuchungen gewonnenen Resultate zu werfen.

Zunächst ist zu constatiren, dass bezüglich der Halogene Chlor und Brom — wenn auch das den Arbeiten gesteckte Endziel noch nicht erreicht ist — immerhin mit einem hohen Grade von Wahrscheinlichkeit geschlossen werden kann, ihr Verhalten in der Hitze sei demjenigen des Jods analog. Dass die Dissociation der Halogene am leichtesten beim Jod, am schwierigsten beim Chlor eintritt, konnte freilich *a priori* nicht erwartet werden, ist aber doch mit ihrem Gesammtcharakter sehr gut vereinbar. Das Chloratom, welches von den dreien im Allgemeinen die energischste Affinität äussert, zeigt sich auch am stärksten affin gegenüber ihm gleichartigen Atomen, so dass das Molekül Cl_2 schwieriger gespalten wird, als der Atomcomplex Br_2 oder gar das leicht zerfallende Molekül J_2. Immerhin bleibt es natürlich weitere Aufgabe des Experiments, die Zersetzung auch der beiden noch nicht vollständig zerlegten Halogene so weit als immer möglich zu treiben, und es ist bereits zuvor auseinandergesetzt worden, in welcher Weise dies beabsichtigt wird.

Es möge indessen erlaubt sein, über den Grad der Zersetzung, welcher sich überhaupt jemals wird experimentell feststellen lassen, eine Muthmaassung zu äussern.

Was das Chlor anbelangt, so halten wir es nicht für wahrscheinlich, dass es möglich sein wird, zu einer vollständigen Halbirung seiner Dichte, also bis zum Werthe 1,225, unter gleichzeitiger Messung, zu gelangen. Bedenkt man, dass die Dichte bei circa 1400° vom normalen Werthe 2,45 nur bis auf 2,02 herabsinkt, und dass in Porcellangefässen unmöglich sehr weit über 1500° erhitzt werden kann, so leuchtet ein, dass —

wenigstens bei Anwendung der bisherigen Art zu experimentiren — ein beträchtliches Weiterfortschreiten der Abnahme nicht zu constatiren sein wird. Dass Gefässe aus edelen Metallen ganz unanwendbar sind, ist oben gezeigt worden. Es müssten also wohl Methoden, die von den bisherigen im Princip ganz abweichen, benutzt werden, wenn es gelingen soll, das Problem für das Chlor zu lösen.

Anders die Sachlage beim Brom. In Bezug auf dieses Element geben wir uns der Hoffnung hin, dass es möglich sein wird, unter Anwendung von guten Porcellangefässen bis zu dem gewünschten Ziele vorzudringen. Wir schliessen dies zunächst aus dem Umstande, dass wir ja mit unseren bisherigen Mitteln schon eine Herabdrückung der Dichte um fast 40 Proc. des normalen Werthes erreichen konnten, andererseits aus einigen weiteren Versuchen, die wir, weil sie noch nicht in entscheidender Weise zu Ende geführt sind, in dem vom Brom handelnden Capitel dieser Arbeit nicht erwähnt haben. Wir haben nämlich die kürzeren unserer Porcellangefässe, theils mit Chamottemuffeln sorgfältig umkleidet, theils mit Graphitmuffeln [1]) umgeben, in unserem Gebläseofen auf eine Temperatur erhitzt, welche wir zwar — in Rücksicht auf die Schmelzbarkeit des Porcellans — die beim Arbeiten mit dem Platinapparat angewandte nicht ganz erreichen liessen, welche derselben aber nicht sehr weit nachstand. Die meisten unserer Porcellanröhren sind uns allerdings bei diesen Versuchen zusammengeschmolzen, aber es fand sich unter den Röhren eine, welche, wenngleich sie sehr bedeutend erweichte, doch den Versuch bis zu Ende aushielt. Die mit diesem Rohr erhaltenen Zahlen erreichen den halben Werth der Bromdichte sehr annähernd, aber es war uns nicht möglich, dem Experimente durch Wiederholung entscheidende Sicherheit zu geben, da uns, wie erwähnt, kein zweites Versuchsrohr von gleicher Güte zur Verfügung stand. Es wird daher bei Wiederaufnahme der Arbeit zuerst zu erstreben sein, noch sorgfältiger gearbeitete Porcellangefässe — deren Herstellbarkeit doch schliesslich durch die Existenz jenes einen bewiesen ist — zu erlangen und mit diesem die Versuche über das Brom bei den höchsten zulässigen Temperaturen von Neuem in Angriff zu nehmen. Hierbei werden wir uns eines grösseren, aber sonst gleichartig construirten Gebläseofens wie früher bedienen müssen, da — wenigstens nach unseren bisher mit den Porcellanröhren von Bayeux gemachten Erfahrungen — lange, dünnere Röhren der Einwirkung extremer Hitzegrade einen grösseren Widerstand entgegensetzen, als die kurzen und weiteren, welche in Fig. 12 abgebildet sind. — —

Mehr abgeschlossen als die Versuche über die Halogene und innerhalb der vorläufig gesteckten Grenzen zu Ende geführt ist

[1]) Die Graphitmuffeln wurden uns von „Morgans Plumbago Crucible Company, Battersea Works, London S.W.“ nach unserer Zeichnung in ausgezeichneter Qualität geliefert.

die Untersuchung über den Ausdehnungscoëfficienten der Gase bei hoher Temperatur, welche im zweiten Capitel beschrieben worden ist. Die Thatsache, dass die beiden einzigen, bei unserer höchsten Versuchstemperatur noch untersuchbaren Elementargase — Sauerstoff und Stickstoff — bis gegen 1700° C. den normalen Ausdehnungscoëfficienten beibehalten, scheint uns durch die mitgetheilten Versuche, so gut als es zur Zeit möglich ist, festgestellt zu sein.

Dieses Constantbleiben des Ausdehnungscoëfficienten wird, wie wir glauben, die Physiker nicht überraschen, sondern ist mit Recht von ihnen wohl meistens *a priori* als höchst wahrscheinlich angesehen worden. Auch wir hielten es von jeher für etwas mit dem Begriffe eines Gases nothwendig Verbundenes, dass dasselbe bei allen Temperaturen den gleichen Ausdehnungscoëfficienten besitze. Wenn dieser einerseits in der Nähe des Condensationspunktes grösser ist, so haben wir es da eben nicht mehr mit einem normalen Gase, sondern vielmehr mit einem Dampfe zu thun, und wenn andererseits gewisse Gase innerhalb bestimmter Temperaturgrenzen ihren Ausdehnungscoëfficienten in bedeutendem Maasse vergrössern, wie Chlor, Brom, Jod, Schwefel, Selen, Tellur u. s. w., so erleiden dieselben bei diesen Temperaturen eine chemische Veränderung, indem sie sich in andere Gase von geringerer Dichte zu verwandeln beginnen.

Allein diese Anschauungen von der Constanz des Ausdehnungscoëfficienten der Gase sind keineswegs von allen Forschern adoptirt. So hat z. B. Lieben [1]) im Jahre 1879 die Ansicht ausgesprochen, es könne das Chlor seinen Ausdehnungscoëfficienten ändern, ohne sich zugleich zu dissociiren. Rammelsberg erklärt in seinem Werke über die physikalischen Eigenschaften der chemischen Verbindungen [2]) die Abnahme der Dichte des Jods bei hoher Temperatur in derselben Weise; endlich ist bekannt, dass sich Troost sowie Berthelot wiederholt in ihren Abhandlungen für die Veränderlichkeit des Ausdehnungscoëfficienten der Gase ausgesprochen haben. Den Ansichten des letzteren [3]) ist vor wenigen Wochen Crafts [4]) in erfolgreicher Weise entgegengetreten.

Gegenüber den Darlegungen von Troost und Berthelot habe ich schon im Jahre 1880 [5]) darauf hingewiesen, dass die neueren Untersuchungen im Gegentheil für die Constanz des Ausdehnungscoëfficienten auch bei hohen Temperaturen mit ausserordentlicher Wahrscheinlichkeit sprechen. Es möge gestattet sein, die betreffende Stelle der citirten Abhandlung hier wiederzugeben:

---

[1]) Compt. rend. Bd. LXXXIX, S. 353.

[2]) Handbuch der krystallographisch-physikalischen Chemie, Leipzig 1881, Wilhelm Engelmann. S. 25.

[3]) Compt. rend. Bd. XCVIII, S. 952.

[4]) Ebendaselbst S. 1257.

[5]) Ber. der deutschen chem. Ges. Bd. XIII, S. 2022.

„Durch die mannigfachen, neuerdings angestellten Versuche über die Dichte von Gasen bei sehr hohen Temperaturen ist eine Ansicht experimentell bestätigt worden, deren Richtigkeit allerdings bisher aus theoretischen Gründen meist als selbstverständlich angesehen wurde; nämlich dass der Ausdehnungscoëfficient der Gase [wenn dieselben keine chemische Veränderungen — Dissociation — erleiden] auch bei sehr hohen Temperaturen unveränderlich ist. Dies ist jetzt für folgende Gase und Dämpfe ermittelt:

Tellur *) (Deville und Troost),
Schwefel *) (Deville und Troost; V. und C. Meyer),
Stickstoff, Sauerstoff, Quecksilber, Arsenige Säure } (V. und C. Meyer),
Salzsäure, Kohlensäure } (Crafts),
Wasserstoff (V. Meyer u. H. Züblin).

Bekanntlich haben die Herren Troost und Berthelot aus meinen sowie der Herren Crafts und Troost Beobachtungen über das Jod den Schluss gezogen, dass die Annahme des constanten Ausdehnungscoëffienten der Gase aufzugeben sei. Gegenüber dieser Schlussfolgerung schien es mir angezeigt, auf das Verhalten der oben zusammengestellten neun Gasarten hinzuweisen."

Was damals (1880) für neun Gasarten und in Bezug auf Temperaturen bis gegen 1400° C. gesagt werden konnte, ist nun für Sauerstoff und Stickstoff bis circa 1690° C. erwiesen. Es ist damit freilich das anzustrebende Endziel der Untersuchung immer noch nicht erreicht. Offenbar ist es wünschenswerth, die Temperatur bei den Messungen, wenn immer möglich, noch höher zu steigern. Wenn dies auch für Chlor und Brom, wie oben gezeigt, nicht wohl gelingen wird, so liegt doch kein absolut unüberwindliches Hinderniss vor, es beim Sauerstoff und Stickstoff zu versuchen. Nach den calorimetrischen Bestimmungen von Violle [1]) darf der Schmelzpunkt des Iridiums auf annähernd 1950° C. geschätzt werden. Da Iridium in Blechform zu erhalten ist, so wäre die Herstellung von Apparaten aus diesem Metall und von ähnlicher Gestalt wie diejenigen unseres Platinapparates gewiss kein Ding der Unmöglichkeit, wenn sie auch grosse technische Schwierigkeiten bieten dürfte. — Die Anwendung von Kalk, Graphit oder dergleichen ist selbstverständlich ausgeschlossen, allein es wäre wohl nicht undenkbar, dass für die extremsten Temperaturen vielleicht Quarz sich als ein geeignetes Gefässmaterial erweisen könnte.

Diese Andeutungen mögen genügen, um zu zeigen, dass eine weitere Fortführung der Versuche bei noch höheren Temperaturen, so schwierig

*) „Beim Schwefel und Tellur ist davon abgesehen, dass dieselben in gewissen Temperaturgrenzen (beim Uebergang von S_6 in S_2 etc.) ihre Dichten rasch ändern. Selen ist in der Zusammenstellung nicht mit angeführt, da bei ihm die der Formel S_2 entsprechende Dichte noch nicht, wie beim Tellur und Schwefel, bei von einander verschiedenen Temperaturen constant gefunden worden ist."

[1]) Compt. rend. Bd. LXXXIX, S. 702.

sie auch sein mag, jedenfalls nicht von vornherein ganz aus dem Bereich der Möglichkeit verwiesen werden kann.

Ob solche vielleicht in Zukunft einmal durchführbare Experimente wiederum das gleiche Ergebniss liefern werden, wie unsere Versuche, oder ob sie etwa zu einer verkleinerten Dichte des Sauerstoffs gegenüber derjenigen des Stickstoffs führen werden, das lässt sich natürlich nicht zum Voraus ermessen. Sollte aber das Letztere eintreten, sollte es sich also zeigen, dass es Hitzegrade giebt, bei welchen auch die beiden einzigen, in der bisher höchsten Versuchstemperatur noch vergleichbaren Gase sich nicht mehr gleichförmig ausdehnen, so wird man, wie wir glauben, gestützt auf die bis heute vorliegenden Ergebnisse, aus einem solchen Resultate auch dann noch nicht auf einen Wechsel des Ausdehnungscoëfficienten der Gase im rein physikalischen Sinne schliessen müssen. Man wird vielmehr eine solche Beobachtung im Sinne einer chemischen Veränderung deuten, da ja gewiss, nach den beim Chlor, Brom und Jod gemachten Erfahrungen, kein Grund vorliegt, es für unmöglich zu halten, dass bei noch stärkerer Erhitzung zunächst auch das Sauerstoffmolekül in Einzelatome zerfalle, und dass sich ihm bei immer weiter gesteigerter Temperatur endlich auch die Moleküle der übrigen Elementargase anschliessen.
